# ACADÉMIE DES SCIENCES.

## SÉANCE DU LUNDI 28 JANVIER 1957.

PRÉSIDENCE DE M. LÉON BINET.

---

## MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS
### DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Idées nouvelles concernant les systèmes de corpuscules dans l'interprétation causale de la Mécanique ondulatoire.* Note (*) de MM. **Louis de Broglie** et **João Andrade e Silva**.

Pour justifier, dans le cadre de l'interprétation causale de la Mécanique ondulatoire par la théorie de la double solution, le succès de la Mécanique ondulatoire des systèmes de corpuscules dans l'espace de configuration, les auteurs introduisent deux idées nouvelles qu'ils exposent dans le cas particulier d'un système isolé formé de deux corpuscules en interaction.

Dans le développement de l'interprétation causale de la Mécanique ondulatoire par la théorie de la double solution, un des problèmes les plus importants est de justifier le succès de la représentation d'un système de corpuscules par une onde $\Psi$ dans l'espace de configuration du système suivant la méthode classique depuis les travaux de M. Schrödinger. La propagation d'une onde dans un espace abstrait de configuration étant visiblement fictive, l'interprétation causale, qui tente de rétablir une représentation concrète des corpuscules et des ondes dans le cadre de l'espace physique, doit chercher à associer au mouvement d'un ensemble de N corpuscules la propagation de N ondes $v$ dans l'espace physique, mais cette propagation doit s'effectuer de telle façon que l'onde $\Psi$ de Schrödinger dans l'espace de configuration se trouve représenter exactement la probabilité des positions « corrélées » des N corpuscules dans l'espace physique. Naturellement, du point de vue de l'interprétation causale, la représentation du système par une onde $\Psi$ dans l'espace de configuration est plus pauvre que la représentation de N ondes $v$ individuelles dans l'espace physique puisqu'elle ne décrit que les positions « corrélées » des corpuscules et ne nous renseigne pas sur la forme des ondes individuelles.

Le problème qui vient d'être rappelé a été envisagé par l'un de nous dès 1927 et a été repris par lui dans ces dernières années. L'état actuel de la question a

été exposé dans un Ouvrage récent [1], mais les résultats obtenus n'apportent pas une solution complète des difficultés à surmonter. Travaillant ensemble sur ce sujet, nous avons eu dernièrement deux idées nouvelles qui pourraient peut-être permettre de progresser davantage vers la solution cherchée. Nous allons les exposer successivement en nous bornant au cas simple d'un système isolé formé de deux corpuscules en interaction et en utilisant les notations et certains des résultats de l'ouvrage cité plus haut.

A. La théorie de la double solution (ou celle de l'onde pilote qui lui est ici équivalente) associe à chacun des deux corpuscules la propagation d'une onde $v$ individuelle [2] dans l'espace physique suivant l'équation linéaire usuelle de la Mécanique ondulatoire. Pour ces ondes $v$, les équations de continuité sont de la forme

$$\frac{\partial a_1^2}{\partial t} + \operatorname{div}(a_1^2 \vec{v}_1) = 0 \qquad \text{et} \qquad \frac{\partial a_2^2}{\partial t} + \operatorname{div}(a_2^2 \vec{v}_2) = 0,$$

les vecteurs $\vec{v}_1$ et $\vec{v}_2$ étant définis pour les positions correlées des corpuscules par

$$\vec{v}_1 = -\frac{1}{m_1}\overrightarrow{\operatorname{grad}_1}\,\varphi_1 = -\frac{1}{m_1}\overrightarrow{\operatorname{grad}_1}\,\varphi \qquad \text{et} \qquad \vec{v}_2 = -\frac{1}{m_2}\overrightarrow{\operatorname{grad}_2}\,\varphi_2 = -\frac{1}{m_2}\overrightarrow{\operatorname{grad}_2}\,\varphi.$$

Dans ces formules, $a_1$ et $a_2$ sont les amplitudes des ondes individuelles dans l'espace physique, $\varphi_1$ et $\varphi_2$ les phases correspondantes, $\varphi$ la phase de l'onde $\Psi$ de Schrödinger dans l'espace de configuration. Les équations de continuité individuelles pour les positions correlées sont donc

$$\frac{\partial a_1}{\partial t} - \sum_{xyz} \frac{\partial a_1}{\partial x_1}\frac{1}{m_1}\frac{\partial \varphi}{\partial x_1} = \frac{1}{2m_1} a_1 \Delta_1 \varphi, \tag{1}$$

$$\frac{\partial a_2}{\partial t} - \sum_{xyz} \frac{\partial a_2}{\partial x_2}\frac{1}{m_2}\frac{\partial \varphi}{\partial x_2} = \frac{1}{2m_2} a_2 \Delta_2 \varphi, \tag{2}$$

où les amplitudes $a_1$ et $a_2$ doivent être écrites $a_1(\vec{r}_1, \vec{r}_2(t), t)$ et $a_2(\vec{r}_1(t), \vec{r}_2, t)$, $\vec{r}_1(t)$ et $\vec{r}_2(t)$ étant les fonctions vectorielles du temps qui définissent les positions successives des corpuscules.

D'autre part, l'équation de continuité pour l'onde $\Psi$ dans l'espace de configuration est $(\partial a^2/\partial t) + \operatorname{div}(a^2\vec{v}) = 0$, soit

$$\frac{\partial a}{\partial t} - \sum_{xyz}\left(\frac{\partial a}{\partial x_1}\frac{1}{m_1}\frac{\partial \varphi}{\partial x_1} + \frac{\partial a}{\partial x_2}\frac{1}{m_2}\frac{\partial \varphi}{\partial x_2}\right) = \frac{a}{2}\left(\frac{1}{m_1}\Delta_1\varphi + \frac{1}{m_2}\Delta_2\varphi\right). \tag{3}$$

Nous allons montrer que l'équation (3) résulte des équations (1) et (2) si l'on admet l'hypothèse exprimée par la formule

$$a(\vec{r}_1, \vec{r}_2, t) = a_1(\vec{r}_1, \vec{r}_2, t) . a_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2, t). \tag{4}$$

D'après (4), pour obtenir $a$, il faut faire le produit de $a_1(\vec{r}_1, \vec{r}_2(t), t)$ et

de $a_2(\vec{r}_1(t), \vec{r}_2, t)$ puis remplacer $\vec{r}_1(t)$ et $\vec{r}_2(t)$ par les variables de configuration $\vec{r}_1$ et $\vec{r}_2$, le couple des vecteurs $\vec{r}_1$, $\vec{r}_2$ définissant un point de l'espace de configuration. On voit alors que les dérivées par rapport au temps de $a_1(\vec{r}_1, \vec{r}_2(t), t)$, $a_2(\vec{r}_1(t), \vec{r}_2, t)$ et $a(\vec{r}_1, \vec{r}_2, t)$ sont liées par la relation

$$(5) \qquad \frac{\partial a}{\partial t} = a_1 \frac{\partial a_2}{\partial t} + a_2 \frac{\partial a_1}{\partial t} + \sum_{xyz} \left( a_1 \frac{\partial a_2}{\partial x_1} \frac{1}{m_1} \frac{\partial \varphi}{\partial x_1} + a_2 \frac{\partial a_1}{\partial x_2} \frac{1}{m_2} \frac{\partial \varphi}{\partial x_2} \right).$$

En effet, la dérivée par rapport à $t$ de $a_1(\vec{r}_1, \vec{r}_2(t), t)$ s'obtient en ajoutant à la dérivée calculée en maintenant $\vec{r}_2(t)$ fixe la quantité

$$\sum_{xyz} \frac{\partial a_1}{\partial x_2} v_{2x} = -\sum_{xyz} \frac{\partial a_1}{\partial x_2} \frac{1}{m_2} \frac{\partial \varphi}{\partial x_2}$$

et une remarque analogue est valable pour $a_2$.

Multiplions alors l'équation (1) par $a_2$ et l'équation (2) par $a_1$, puis ajoutons. Dans l'équation obtenue, remplaçons $(a_1\, \partial a_2/\partial t) + (a_2\, \partial a_1/\partial t)$ par sa valeur tirée de (5). Nous obtenons l'équation (3) si nous admettons la définition (4).

Donc, et c'est là notre première idée nouvelle, nous pouvons définir (à la normalisation près) l'amplitude de l'onde $\Psi$ fictive de l'espace de configuration à partir des amplitudes des ondes $v$ objectives de l'espace physique de telle façon que l'équation (3) résulte des équations (1) et (2) [3].

B. Dans les études que nous avions faites antérieurement sur ce problème, nous avions admis l'hypothèse assez naturelle que les équations de propagation des ondes $v$ individuelles dans l'espace physique étaient

$$(6) \qquad \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial v_1}{\partial t} = -\frac{h^2}{8\pi^2 m_1} \Delta v_1 + V(\vec{r} - \vec{r}_2(t))\, v_1;$$

$$\frac{h}{2\pi i} \frac{\partial v_2}{\partial t} = -\frac{h^2}{8\pi^2 m_2} \Delta v_2 + V(\vec{r} - \vec{r}_1(t))\, v_2$$

et nous cherchions ensuite à démontrer qu'en admettant la formule (4), les couples de mouvements *correlés* définis dans l'espace physique par la formule du guidage correspondaient aux mouvements du point représentatif du système défini dans l'espace de configuration par l'application de la formule du guidage à la fonction d'onde $\Psi$ de Schrödinger solution de l'équation

$$(7) \qquad \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial \Psi}{\partial t} = -\frac{h^2}{8\pi^2} \left( \frac{1}{m_1} \Delta_1 \Psi + \frac{1}{m_2} \Delta_2 \Psi \right) + V(\vec{r}_1 - \vec{r}_2)\, \Psi.$$

Mais nous nous sommes heurtés à des difficultés très considérables et c'est ce qui nous a amenés à envisager une deuxième idée nouvelle. Nous sommes partis de la remarque suivante : tandis qu'en raison de ses succès nous ne pouvons modifier la forme (7) de l'équation de Schrödinger, rien ne nous empêche de supposer que la forme (6) des équations représentant la propaga-

tion des ondes objectives $v_1$ et $v_2$ soit incomplète et qu'il faille ajouter à leurs seconds membres des termes $V'_1(\vec{r}-\vec{r}_2(t))$ et $V'_2(\vec{r}-\vec{r}_1(t))$ respectivement, termes représentant des « interactions quantiques » s'exerçant entre les corpuscules par l'intermédiaire des ondes $v$ et non contenues dans les termes classiques $V_1$ et $V_2$. Les termes $V'_1$ et $V'_2$ devront s'annuler pour $h$ tendant vers zéro afin qu'on puisse retrouver à l'approximation de l'optique géométrique la théorie classique d'Hamilton-Jacobi.

Naturellement l'introduction de $V'_1$ et $V'_2$ modifiera les mouvements des corpuscules prévus par la formule du guidage, mais on peut espérer que, par un choix convenable de ces potentiels, il deviendra possible d'établir entre le mouvement des corpuscules dans l'espace physique et celui du point représentatif dans l'espace de configuration la correspondance souhaitée.

Pour simplifier, plaçons-nous dans l'hypothèse où toutes les grandeurs ne sont fonction que des coordonnées relatives $u_1=x_1-x_2$, $u_2=y_1-y_2$, $u_3=z_1-z_2$. Les équations des ondes $v_1$ et $v_2$ nous fournissent alors comme expressions des potentiels quantiques individuels

$$(8)\quad \begin{cases} Q_1(u_1, u_2, u_3) = -\dfrac{h^2}{8\pi^2 m_1}\displaystyle\sum_{i=1}^{3}\frac{1}{a_1}\frac{\partial^2 a_1}{\partial u_i^2} + V'_1(u_1, u_2, u_3), \\ Q_2(u_1\, u_2, u_3) = -\dfrac{h^2}{8\pi^2 m_2}\displaystyle\sum_{i=1}^{3}\frac{1}{a_2}\frac{\partial^2 a_2}{\partial u_i^2} + V'_2(u_1, u_2, u_3). \end{cases}$$

Nous avons été amenés à penser que $V'_1$ et $V'_2$ doivent être choisis de façon à avoir

$$(9)\quad Q_1(u_1, u_2, u_3) = Q_2(u_1, u_2, u_3) = -\frac{h^2}{8\pi^2\mu}\sum_{i=1}^{3}\left[\frac{1}{a_1}\frac{\partial^2 a_1}{\partial u_i^2} + \frac{1}{a_2}\frac{\partial^2 a_2}{\partial u_i^2} + \frac{2}{a_1 a_2}\frac{\partial a_1}{\partial u_i}\frac{\partial a_2}{\partial u_i}\right],$$

$\mu$ étant la masse réduite telle que $1/\mu = (1/m_1) + (1/m_2)$.

Le potentiel quantique de l'espace de configuration étant ici

$$(10)\quad Q(u, v, w) = -\frac{h^2}{8\pi^2\mu}\frac{1}{a}\sum_{i=1}^{3}\frac{\partial^2 a}{\partial u_i^2},$$

la formule (4) introduite dans (10) nous montre que $Q_1 = Q_2 = Q$, ce qui assure la correspondance que nous voulions réaliser entre le mouvement des deux corpuscules dans l'espace physique et celui du point représentatif dans l'espace de configuration.

L'un de nous (M. Andrade e Silva) se propose d'étudier de plus près la signification des idées nouvelles que nous venons de présenter, de les généraliser et d'en examiner les conséquences éventuelles.

(*) Séance du 14 janvier 1957.

(1) L. DE BROGLIE, *Une interprétation causale et non linéaire de la Mécanique ondulatoire* (*la théorie de la double solution*), Gauthier Villars, Paris, 1956, chap. XII.

(2) Dans la théorie de la double solution, l'onde $v$ est la partie régulière de l'onde objective $u$ avec laquelle l'onde $u$ se confond sensiblement en dehors de la très petite région singulière qui constitue le corpuscule au sens étroit du mot.

(3) En élevant au carré l'équation (4), on peut avoir l'impression que notre hypothèse a quelque chose à voir avec le théorème des probabilités composées, mais la question est assez délicate et demanderait à être examinée de près.

HYDRAULIQUE. — *Montage Pitot pour une cheminée d'équilibre placée en tête d'un canal de fuite.* Note (*) de M. LÉOPOLD ESCANDE.

Le montage proposé élimine l'influence de la hauteur due à la vitesse dans le canal de fuite, influence nuisible pour la stabilité.

Dans une Note précédente (1), nous avons montré que, dans le cas d'une usine hydroélectrique comportant un canal de fuite en charge, précédé d'une chambre d'équilibre, la condition de stabilité nécessaire et suffisante réside dans l'adoption d'une section horizontale F de la cheminée supérieure à la valeur limite $F_0$, donnée par la relation :

$$(1) \qquad F_0 = \frac{W_0^2}{2g} \frac{Lf}{H_0(P'_0 - E_0)}.$$

Dans cette expression, $P'_0$ représente la perte de charge à l'aval de la chambre d'équilibre, somme de la perte dans le canal de fuite proprement dit et de la perte au débouché dans le bief aval, $E_0$ désigne la hauteur représentative de la vitesse $W_{01}$, dans la portion du canal de fuite située au droit de la jonction avec la chambre d'équilibre (*fig.* 1), $P'_0$ et $E_0$ s'entendent pour le débit maximum $Q_0$ de l'usine auquel correspondent également la vitesse $W_0$ dans une section courante du canal de fuite et la hauteur de chute $H_0$.

En pratique, on a généralement $W_{01} = W_0$, car l'expression (1) montre qu'il convient d'éviter tout effet Venturi, particulièrement nuisible.

Il peut même être intéressant, dans certains cas, de réduire $W_{01}$ à une valeur inférieure à $W_0$, par un élargissement local du canal de fuite, avec raccordements progressifs à l'amont et à l'aval, comme nous l'avons déjà indiqué (2).

Mais il est possible d'adopter une solution beaucoup plus élégante et efficace dont l'emploi permet d'éliminer entièrement l'influence nuisible du terme $E_0$.

Cette solution est particulièrement intéressante dans le cas où $E_0$ possède une valeur égale ou supérieure à $P'_0$ puisqu'elle permet l'existence d'un régime stable qui serait irréalisable sans cela, même pour des valeurs considérables de la section horizontale de la chambre d'équilibre.

La méthode consiste à établir la communication entre la chambre d'équi-

libre et le canal de fuite de telle sorte que cette jonction réalise un effet Pitot assurant la récupération intégrale de la hauteur dynamique $E_0$ du courant de vitesse $W_{01}$.

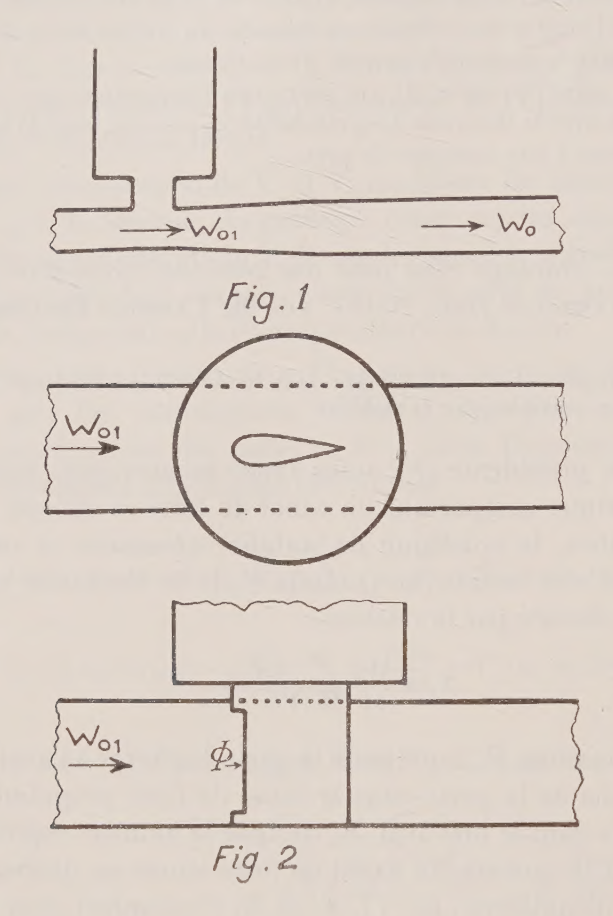


Fig. 1

Fig. 2

Il suffit, comme l'indique la figure 2, de faire traverser le canal d'amenée par une colonne tubulaire, profilée afin de ne pas créer de pertes de charges singulières : cette colonne creuse, qui aboutit à la chambre d'équilibre à sa partie supérieure, communique avec le canal par une fenêtre Φ ouverte à l'extrémité amont du profil, face à la vitesse d'attaque.

Diverses expériences, effectuées sur des modèles très simples, nous ont permis de nous assurer que ce dispositif, comme on pouvait le prévoir, assure effectivement la récupération de l'énergie cinétique, avec une fenêtre Φ de dimensions convenables.

Il est facile de voir que, dans ces conditions, le niveau dans la chambre, en régime permanent, s'élève de E, hauteur due à la vitesse d'attaque, au-dessus de la cote qu'il occuperait, avec le raccordement de la figure 1.

Il en résulte que, dans les équations de notre précédente Note, les termes E, $E_0$, $e$, $e_0$ disparaissent de toutes les équations.

La condition de stabilité devient donc

$$F > F_0 = \frac{W_0^2}{2g}\,\frac{Lf}{H_0 P'_0}.$$

Le terme $E_0$ n'intervient plus.

Il convient d'observer qu'en pratique le dispositif crée, lors des oscillations, à la base de la chambre d'équilibre, une perte de charge singulière, dont la valeur est différente selon que l'eau se déplace vers l'amont ou vers l'aval dans le canal de fuite. Il peut jouer le rôle d'un étranglement hydrauliquement dissymétrique.

Il en résulte que, pour une chambre à montage Pitot de section inférieure à la valeur limite $F_0$, il se produirait des oscillations entretenues d'amplitude finie, comme nous l'avons montré à propos des chambres à étranglement ([1]).

(*) Séance du 21 janvier 1957.
([1]) *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 148.
([2]) *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 1973.
([1]) *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 299 et 405.

TOXICOLOGIE. — *Contribution à l'étude de l'action des toxiques sur l'embryon de poulet. Application au cas du plomb.* Note (*) de MM. **René Fabre** et **Marcel Girault**.

La réalisation d'une intoxication progressive en expérimentation animale conduit à envisager l'action d'un produit à dose toxique, sur un organisme en pleine évolution. L'œuf de poule incubé, permet d'effectuer une telle expérimentation dans des conditions optima. L'application de cette méthode à l'étude du Plomb permet de constater d'importantes modifications chez les embryons de poulet soumis à l'action de ce toxique.

L'intoxication progressive, réalisée quotidiennement sur les animaux de laboratoire se heurte à de nombreuses difficultés : l'une, non négligeable, réside dans le fait que l'action d'un toxique, employé évidemment à dose minime, nécessite pour sa mise en évidence un temps relativement long, plusieurs mois le plus souvent, sans pour cela qu'il soit toujours possible d'obtenir satisfaction. En effet, des manifestations discrètes risquent fort de passer inaperçues : les animaux, même lorsqu'ils sont utilisés très jeunes, constituent des organismes hautement différenciés dans lesquels tous les processus de défense peuvent jouer facilement et masquer plus ou moins les lésions recherchées. D'autre part, l'action spécifique vis-à-vis d'un appareil ou d'un tissu peut s'envisager de toute autre façon lorsque cet appareil ou ce tissu sont en cours de formation et réaliser alors un tableau susceptible de montrer des détails nouveaux.

Ces considérations nous ont amené à utiliser l'œuf de poule incubé

auquel avaient fait appel entre autres Karnofsky et coll. L'embryon de poulet semble satisfaire aux exigences multiples de notre expérimentation et constitue un matériel de laboratoire présentant de nombreux avantages.

S'adressant à un organisme en pleine évolution, il est possible d'étudier de façon satisfaisante l'action des toxiques non seulement sur le fonctionnement d'organes relativement développés, mais encore sur l'ensemble des processus biologiques qui concourent à l'édification et l'organisation des tissus. On peut également suivre avec fruit le métabolisme des toxiques organiques mis au contact des cellules vivantes.

L'autonomie de développement de l'embryon de poulet pendant toute la durée de l'incubation ainsi que la constance relative réalisée dans la composition de ses réserves nutritives sont également dignes d'intérêt. En effet, une expérimentation sur des embryons *in utero* obligerait à considérer l'action directe ou indirecte d'un organisme maternel et à renouveler régulièrement les introductions de toxiques qui dans ce cas seraient plus ou moins éliminés par les processus classiques de détoxication et d'excrétion propres aux organismes bien différenciés. L'inoculation intravitelline au contraire, peut se faire en une seule fois : l'embryon s'intoxique au fur et à mesure de l'épuisement de ses réserves et la composition de celles-ci permet de concevoir que seules varient les conditions générales de l'incubation et le produit utilisé.

Si nous ajoutons à ces divers avantages le fait de pouvoir utiliser différents modes d'inoculation, celui de multiplier aisément les expériences et enfin celui de pouvoir opérer en présence de nombreux témoins, nous proposons une méthode susceptible de rendre quelques services en toxicologie et en pharmacologie.

Nous ne décrirons pas les modalités techniques qu'il convient de respecter dans l'inoculation, et les conditions de l'incubation. Signalons toutefois que l'injection intravitelline a été exclusivement utilisée dans nos premières expériences et que les embryons ont été extraits au bout de 19 à 20 jours. En effet, l'éclosion n'a jamais été spontanée chez les œufs inoculés et il nous a paru intéressant d'obtenir des embryons vivants afin de n'avoir aucun doute sur leur degré d'évolution par rapport aux témoins.

*Application à l'étude de l'action du plomb.* — L'action du plomb a été étudiée par injection d'une solution stérile de ce toxique dans le sac vitellin de l'œuf de poule incubé. Le sel utilisé a été l'acétate neutre dissous de telle façon que 1/10$^e$ de ml contienne 1 mg de Pb. L'expérimentation a été divisée en plusieurs parties.

La détermination du moment de l'incubation le plus favorable pour l'inoculation permet de voir que, si celle-ci est faite vers le 5$^e$ jour, l'ensemble des lésions évidentes au moment de l'extraction atteint un maximum. Des inoculations pratiquées après 48 et 72 h ont entraîné la mort immédiate




Fig. 1.



Fig. 2.

de l'embryon, ou l'absence de modifications sensibles si les doses utilisées ont été trop faibles. Après 10 jours, l'action du plomb s'est montrée peu nette.

La dose optima a été fixée pour des moments divers de l'incubation. Au 5e jour, une dose de 0,75 mg de plomb par œuf permet un développement correct et d'intéressantes observations. Toutefois, une dose de 1 mg par œuf, bien que provoquant la mort d'environ 50 % des embryons s'est révélée plus satisfaisante, car les survivants présentent alors des altérations très sensibles. Des doses de 0,75 à 2 mg par œuf, injectées au bout de 10 jours n'ont pas permis de faire de notables constatations.

Les embryons inoculés au bout de 5 jours avec 1 mg de Pb par œuf ont été extraits après 19 jours. Ils ont permis d'observer :

1° Un retard staturopondéral net visible sur la figure 1 et confirmé par le tableau suivant :

| | Moyennes pondérales (g). | |
|---|---|---|
| | Témoins. | Intoxiqués. |
| Première série | 15,90 | 12,80 |
| Deuxième série | 22,90 | 17,40 |

2° Un développement anormal de la boîte cranienne (*fig.* 2) distendue par un liquide très abondant dans lequel l'examen chimique permet de constater une teneur en protéines de 6 à 8 g/l constituées principalement par des albumines, $\alpha$ et $\beta$-globulines (examen pratiqué par électrophorèse sur papier).

3° Une atrophie générale du bloc encéphalique. L'examen anatomo-pathologique montre des zones de nécrose occupées par des macrophages ainsi qu'une densité anormale des éléments figurés (astrocytes) dont certains sont le siège de monstruosités nucléaires évidentes.

4° La présence de plomb dans tous les embryons intoxiqués ainsi que dans ce qui reste des sacs vitellins, ce qui confirme une intoxication progressive par passage lent, du sac vitellin dans l'embryon, au fur et à mesure du développement.

Des travaux portant sur les localisations fines sont en cours et feront l'objet d'une publication ultérieure.

(*) Séance du 21 janvier 1957.

M. le Secrétaire perpétuel dépose sur le Bureau le tome XXIX, 1re série, des *Œuvres d'Euler*, publiées sous les auspices de la Société Helvétique des sciences naturelles.

M. Louis de Broglie fait hommage à l'Académie, au nom de Mlle Hélène Pierre-Duhem, du tome VII du *Système du Monde. Histoire des doctrines cosmologiques de Platon à Copernic*, par Pierre Duhem.

M. **Selman Waksman** adresse en hommage à l'Académie le volume I des *Collected Reprints of the Institute of Microbiology* 1954-1956, de la « Rutgers University », qui contient une série de tirages à part de ses travaux.

## COMMISSION.

Par la majorité des suffrages, MM. **Arnaud Denjoy**, **Albert Portevin**, **René Garnier**, pour la Division des Sciences mathématiques et physiques : **Maurice Caullery**, **Jacques Duclaux**, **Paul Fallot**, pour la Division des Sciences chimiques et naturelles, sont élus Membres de la Commission qui, sous la présidence de M. le Président de l'Académie, formeront une liste de savants susceptibles d'être élus Associés étrangers pour chacune des places vacantes par la mort de MM. *Albert Einstein* et *Walter Sydney Adams*.

## PLIS CACHETÉS.

A la demande des auteurs, les plis cachetés enregistrés sous les nos 11 699 et 11 700, acceptés en la séance du 22 avril 1940, et 11 703, accepté en la séance du 29 avril 1940, sont ouverts par M. le Président. Les documents qui en sont retirés seront soumis à l'examen de la Section de Physique.

## CORRESPONDANCE.

M. **Bernard Biju Duval** adresse des remercîments pour la subvention qui lui a été attribuée.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° Institut des Parcs Nationaux du Congo belge. *Exploration du Parc National de la Garamba. Mission Henri de Saeger en collaboration avec P. Baert, G. Demoulin, I. Denisoff, J. Martin, M. Micha, A. Noirfalise, P. Schoemaker, G. Troupin* et *J. Verschuren* (1949-1952). Fascicules 2, 5 et 6;

2° *L'utilisation de l'énergie atomique à des fins pacifiques*. Actes de la Conférence internationale de Genève, août 1955. Volume V. *Physique des piles*.

3° *Houa-hine houa-kong chou-yu* (*Termes techniques de chimie et de technologie chimique*), ouvrage édité par l'Académie des sciences de Chine (en langues chinoise et anglaise);

4° Gouvernement général de l'Afrique occidentale française. *Carte géologique de reconnaissance à l'échelle du 500 000e. Notices explicatives sur les feuilles Conakry-Est* et *Conakry-Ouest*, rédigées par L. Renaud et L. Delaire ;

5° Zdeněk Štich. *La santé publique en Tchécoslovaquie* ;

6° *Československá Onkológia*, Rocnik I, cislo 1, 2, 3, 4. *Onkologia*. Rocnik, I, II, III.

ALGÈBRE. — *Théorie différentielle des groupes algébriques.* Note de M. **Pierre Cartier**, présentée par M. Jacques Hadamard.

En considérant l'hyperalgèbre d'un groupe formel comme le dual de l'algèbre des fonctions, on étend légèrement les résultats récents de Dieudonné. Classification des hyperalgèbres commutatives.

1. Cette Note a pour but d'annoncer la solution d'un certain nombre de problèmes de la théorie des variétés abéliennes, que A. Weil nous avait signalés.

Soient A et B deux variétés abéliennes de même dimension.

1° Un diviseur X sur A, linéairement équivalent aux diviseurs déduits de X par translation, est-il algébriquement équivalent à 0 ?

2° Si $f$ est un homomorphisme purement inséparable de A sur B, y a-t-il un nombre fini de variétés abéliennes intermédiaires ?

3° L'homomorphisme canonique de A dans sa biduale est-il un isomorphisme birationnel ? (il est bijectif si la réponse à 1° est affirmative).

4° Peut-on associer aux homomorphismes de A dans B des matrices $p$-adiques lorsque $p$ est la caractéristique du corps de base, analogues aux matrices $q$-adiques ($q \neq p$) introduites par Weil ?

Nous devons signaler que Barsotti a obtenu récemment des résultats importants dans cette direction.

2. Soit A une algèbre sur un corps $k$, somme directe des scalaires et d'un idéal bilatère $A^+$. Une application diagonale dans A est un homomorphisme $\Delta$ de A dans $A \otimes A$ telle que :

1° Les homomorphismes $(\Delta \otimes 1) \circ \Delta$ et $(1 \otimes \Delta) \circ \Delta$ de A dans $A \otimes A \otimes A$ soient égaux.

2° Les éléments de $\Delta(A)$ soient symétriques.

3° On ait $\partial(a) = \Delta(a) - a \otimes 1 - 1 \otimes a \in A^+ \otimes A^+$ pour $a \in A^+$.

Munie de $\Delta$, l'algèbre A prend le nom d'*hyperalgèbre*. Comme exemples on pourra citer l'algèbre enveloppante d'une algèbre de Lie ou l'hyperalgèbre d'un groupe formel (Dieudonné) ou algébrique [1].

On définit par récurrence sur $n$ les sous-espaces $A_n^+$ de $A^+$ par $A_0^+ = (0)$ et la

relation

$$x \in A^+_{n+1} \Leftrightarrow \partial(x) \in \sum_{i=1}^{n} A^+_i \otimes A^+_{n+1-i}.$$

Les sous-espaces $A_n = k.1 + A^+_n$ forment une filtration croissante de l'algèbre A et l'on a par construction $\Delta(A_n) \subset \sum_{i+j=n} A_i \otimes A_j$. Muni de l'opération $[a, b] = ab - ba$, le sous-espace $A^+_1$ est une algèbre de Lie, l'algèbre de Lie $\mathfrak{g}(A)$ de l'hyperalgèbre A.

On suppose dans la suite que *l'hyperalgèbre* A *est réunion des sous-espaces* $A_n$.

2. Supposons pour ce numéro que le corps $k$ soit de caractéristique zéro.

Théorème 1. — *Si* A *est une hyperalgèbre, l'application identique de* $\mathfrak{g}(A)$ *dans* A *se prolonge en un isomorphisme de l'algèbre enveloppante de* $\mathfrak{g}(A)$ *sur* A. *Les homomorphismes de* A *dans une hyperalgèbre* B, *compatibles avec les applications diagonales de* A *et* B, *correspondent biunivoquement, par restriction, aux homomorphismes de* $\mathfrak{g}(A)$ *dans* $\mathfrak{g}(B)$. *Les sous-hyperalgèbres de* A *sont les sous-algèbres engendrées par les sous-algèbres de* $\mathfrak{g}(A)$, *et les idéaux bilatères* I *de* A *tels que* $\Delta(I) \subset A \otimes I + I \otimes A$ *sont les idéaux engendrés par les idéaux de* $\mathfrak{g}(A)$.

On déduirait facilement de ce théorème les résultats d'unicité de la théorie infinitésimale des groupes de Lie, ainsi que la formule de Hausdorff, tandis que les résultats d'existence s'obtiennent par une majoration due à Dynkin. Je reviendrai peut-être là-dessus dans un article consacré aux « fonctions analytiques sur les modules ».

3. Supposons désormais que le corps $k$ soit parfait et de caractéristique $p \neq 0$. Les deux théorèmes suivants sont fondamentaux (le second étend un résultat de Dieudonné).

Théorème 2. — *Soit* A *une hyperalgèbre telle que* $\mathfrak{g}(A)$ *soit de dimension finie. L'espace vectoriel* A *possède une base* $Z_\alpha$ *où* $\alpha$ *parcourt l'ensemble des systèmes* $(\alpha_i)_{1 \leq i \leq n}$ *d'entiers tels que* $0 \leq \alpha_i < p^{h_i}$ ($h_i$ entier $\geq 0$ fini ou non) *telle que :*

$$(1) \qquad \Delta(Z_\alpha) = \sum_{\beta+\gamma=\alpha} Z_\beta \otimes Z_\gamma, \qquad Z_0 = 1 \quad \text{et} \quad Z_\alpha \in A^+ \quad \text{pour} \quad \alpha \neq 0.$$

On peut traduire ce résultat; soit $A^*$ le dual de l'espace A et soit P l'application linéaire de $A^* \otimes A^*$ dans $A^*$ transposée de $\Delta$; l'application P définit sur $A^*$ une structure d'algèbre associative et commutative d'après les axiomes 1° à 3°. Le théorème 2 signifie qu'il existe un isomorphisme $\varphi$ de $A^*$ sur $k[[X_1, \ldots, X_n]]/\mathfrak{a}$, l'idéal $\mathfrak{a}$ étant engendré par les éléments $X_i^{p^{h_i}}$ pour $h_i$ fini. Le système des éléments $x_i = \varphi^{-1}(X_i)$ pour un tel isomorphisme $\varphi$ s'appelle un système de coordonnées dans $A^*$.

Théorème 3. — *Soient* A *et* B *deux hyperalgèbres telles que* $\mathfrak{g}(A)$ *et* $\mathfrak{g}(B)$ *soient de dimensions finies. Si* $f$ *est un homomorphisme de* A *dans* B *compatible avec les applications diagonales, il existe un système de coordonnées* $(x_i)_{1 \leq i \leq m}$ *dans* $A^*$,

*un système de coordonnées* $(y_j)_{1\leqq j\leqq n}$ *dans* $B^{\star}$ *et un entier* $r\leqq \inf(m, n)$ *tels que*

$$(2)\qquad \begin{cases} {}^t f(y_j) = x_j^{p^{m_j}} & (1\leqq j\leqq r), \\ \phantom{{}^t f(y_j)} = 0 & (r< j\leqq n), \end{cases}$$

*les* $m_j$ *étant des entiers convenables.*

On peut étendre à nos hyperalgèbres les résultats de Dieudonné sur les coordonnées canoniques et pseudo-canoniques.

4. Soit A une hyperalgèbre *commutative* sur le corps $k$ parfait de caractéristique $p\neq 0$ et soit $\mathfrak{d}_m(A)$ l'ensemble des vecteurs de Witt de longueur $m$ à éléments dans A tels que

$$(3)\qquad (\Delta(a_0),\ldots,\Delta(a_{m-1})) = (a_0\otimes 1,\ldots,a_{m-1}\otimes 1) + (1\otimes a_0,\ldots,1\otimes a_{m-1})$$

l'addition désignant l'addition des vecteurs de Witt. On note Dewd(A) $=\mathfrak{d}(A)$ la limite projective des $\mathfrak{d}_m(A)$ relativement aux applications induites par les opérateurs $R_m$ [*cf.* une Note précédente ([2]) pour les notations] et l'on note $\mathfrak{d}'(A)$ la limite inductive des $\mathfrak{d}_m(A)$ pour les $V_m$. Les ensembles $\mathfrak{d}(A)$ et $\mathfrak{d}'(A)$ sont des modules sur l'anneau $\Lambda = \lim.\ \mathrm{proj}.\ W_m(k)$ et ils sont munis pe deux opérations semi-linéaires F et V, et F et R respectivement, déduites des opérations de même nom sur $W_m(A)$ par passage à la limite. Nous ne donnerons pas ici le formulaire correspondant.

Dans $\mathfrak{d}'(A)$, tout élément est annulé par une puissance de R; inversement si un $\Lambda$-module M est muni d'opérations F et R satisfaisant aux mêmes conditions que les opérations introduites plus haut et si tout élément de M est annulé par une puissance de R, il existe une hyperalgèbre commutative A, et à un isomorphisme près une seule, telle que $\mathfrak{d}'(A)$ soit isomorphe, avec les opérations F et R, au $\Lambda$-module M. Pour que A soit même l'hyperalgèbre d'un groupe abélien formel, il faut et suffit que l'opération R dans M soit surjective.

La classification obtenue ici est équivalente à celle de Dieudonné.

5. Nous allons appliquer ce qui précède aux groupes algébriques commutatifs; le théorème qui suit joue un rôle important dans la résolution du problème 4 signalé dans l'introduction :

Théorème 4. — *Soient* G *un groupe algébrique commutatif défini sur un corps algébriquement clos de caractéristique* $p\neq 0$ *et* $\mathbf{U}(G)$ *son hyperalgèbre. Si l'application* $x\to px$ *de* G *dans* G *est surjective, le* $\Lambda$*-module* $\mathfrak{d}(\mathbf{U}(G))$ *est libre et si* $p^n$ *est la partie inséparable du degré de l'application rationnelle* $x\to px$, *toute base de* $\mathfrak{d}(\mathbf{U}(G))$ *sur* $\Lambda$ *possède* $n$ *éléments.*

([1]) *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 322.

([2]) *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 426.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Équations fonctionnelles linéaires à argument fonctionnel n-périodique.* Note de M. **Michel Ghermanescu**, transmise par M. Henri Villat.

En conservant les notations et la terminologie utilisées dans une Note antérieure [1], nous donnons quelques résultats concernant les solutions *fonctionnellement discontinues* des équations fonctionnelles linéaires à coefficients constants,

$$a_0 f + a_1 f^1 + \ldots + a_{n-1} f^{n-1} = 0, \tag{1}$$

où $f^k$ est le $k^{\text{ième}}$ itéré conséquent de la fonction $f(M)$ par rapport à l'argument fonctionnel donné, $\theta(M)$, $f^n = f$.

I. *L'équation fonctionnelle* (1) *n'admet pas de solutions non identiquement nulles, autres que celles données par* (4) (*Note antérieure*), *que si le polynome caractéristique* $E(x)$ *possède des zéros communs avec* $1 - x^n$, *d'ordres de multiplicité supérieurs à l'unité. La condition est nécessaire.*

En particulier,

II. *L'ensemble des solutions de l'équation fonctionnelle*

$$E^2_\alpha(f) = E_\alpha E_\alpha(f) = f - 2\alpha f^1 + \alpha^2 f^2 = 0, \qquad E_\alpha(f) = f - \alpha f^1, \tag{2}$$

*avec* $\alpha^n = 1$, *est donnée par*

$$f(M) = u(M) + \frac{g(M)}{L\beta} L[v(M) + \beta v^1(M) + \ldots + \beta^{n-1} v^{n-1}(M)], \tag{3}$$

*où* $\beta^n = 1$, $\beta \neq 1$, $u(M)$ *et* $g(M)$ *sont des solutions arbitraires de* $E_\alpha(f) = 0$, *tandis que* $v(M)$ *est une fonction arbitraire, fonctionnellement continue par rapport à l'argument fonctionnel* $\theta(M)$.

Pour $\theta(x) = \lambda x$, $\lambda^r = 1$, $r$ entier et positif, on retrouve le cas de l'équation

$$f(\lambda x) - f(x) = x^r,$$

signalé par C. Popovici comme cas *d'incompatibilité*, qui est ainsi apparente [2].

III. *Toute fonction* $g(M)$, *fonctionnellement continue par rapport à l'argument fonctionnel n-périodique* $\theta(M)$ *donné, peut être mise sous la forme*

$$g(M) = g_0(M) + g_1(M) + \ldots + g_{n-1}(M), \tag{4}$$

*où* $g_k(M)$ *est une solution fonctionnellement continue de l'équation fonctionnelle*

$$g_k(M) = \alpha^k g^1_k(M), \qquad \alpha^n = 1, \qquad k = 0, 1, \ldots, n-1, \tag{5}$$

$$g_k(M) = \frac{g(M) + \alpha^k g^1(M) + \ldots + \alpha^{(n-1)k} g^{n-1}(M)}{n}, \tag{6}$$

Cette propriété conduit à la suivante,

IV. *Toute fonction* $g(\mathrm{M})$, *fonctionnellement continue par rapport à l'argument fonctionnel n-périodique donné* $\theta(\mathrm{M})$, *peut-être mise sous la forme*

$$g(\mathrm{M}) = u(\mathrm{M}) + v(\mathrm{M}) - \alpha v^1(\mathrm{M}), \tag{7}$$

*avec* $\alpha^n = 1$ *et*

$$u(\mathrm{M}) = \frac{g(\mathrm{M}) + \alpha g^1(\mathrm{M}) + \ldots + \alpha^{n-1} g^{n-1}(\mathrm{M})}{n}, \tag{8}$$

$$v(\mathrm{M}) = \frac{(n-1)\,g(\mathrm{M}) + (n-2)\,\alpha g^1(\mathrm{M}) + \ldots + \alpha^{n-2} g^{n-2}(\mathrm{M})}{n}. \tag{9}$$

On en déduit

V. *L'ensemble des solutions de l'équation fonctionnelle*

$$f(\mathrm{M}) - \alpha f^1(\mathrm{M}) = g(\mathrm{M}), \qquad \alpha^n = 1, \tag{10}$$

*où* $g(\mathrm{M})$ *est fonctionnellement continue par rapport à* $\theta(\mathrm{M})$, *est donné par*

$$f(\mathrm{M}) = v(\mathrm{M}) + \mathrm{U}(\mathrm{M}) + \frac{u(\mathrm{M})}{\mathrm{L}\beta}\,\mathrm{L}[\varpi(\mathrm{M}) + \beta\varpi^1(\mathrm{M}) + \ldots + \beta^{n-1}\varpi^{n-1}(\mathrm{M})], \tag{11}$$

*avec* $\beta^n = 1$, $\beta \neq 1$, $u(\mathrm{M})$ *et* $v(\mathrm{M})$ *données par respectivement* (8) *et* (9), $\varpi(\mathrm{M})$ *arbitraire fonctionnellement continue par rapport à l'argument fonctionnel n-périodique* $\theta(\mathrm{M})$ *de* (10), *tandis que* $\mathrm{U}(\mathrm{M})$ *est solution arbitraire de* $\mathrm{E}_\alpha(\mathrm{U}) = 0$.

VI. *L'ensemble des solutions de l'équation fonctionnelle*

$$\mathrm{E}_\alpha^p(f) = \mathrm{E}_\alpha \mathrm{E}_\alpha \ldots \mathrm{E}_\alpha(f) = 0 \tag{12}$$

*est donné par*

$$f(\mathrm{M}) = \mathrm{G}(\mathrm{M}) + \mathrm{G}_1(\mathrm{M}) + \ldots + \mathrm{G}_{p+1}(\mathrm{M}), \tag{13}$$

*où* $\mathrm{G}_k(\mathrm{M})$ *désigne l'ensemble des solutions de l'équation* $\mathrm{E}_\alpha^{k+1}(\mathrm{G}) = 0$, *pour lesquelles* $\mathrm{E}_\alpha^k(u)$ *est égale à une solution arbitraire* $g_k(\mathrm{M})$ *de l'équation* $\mathrm{E}_\alpha(u) = 0$.

Nous disons que $\mathrm{G}_k(\mathrm{M})$ est une solution fonctionnellement discontinue de la $k^{\text{ième}}$ *espèce* pour l'équation fonctionnelle (12) par rapport à l'argument fonctionnel $n$-périodique donné $\theta(\mathrm{M})$, dont l'existence, pour $k > 1$, reste encore à être prouvée.

(1) *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 1593.
(2) *Bull. Sc. math.*, 53, 1929.

THÉORIE DES FONCTIONS. — *Quelques théorèmes sur les transformées de Fourier et sur les coefficients des fonctions typiquement réelles.* Note de M. **Nicolas K. Artémiadis**, présentée par M. Paul Montel.

Les théorèmes 1 et 2 que nous énonçons ci-dessous sont respectivement une généralisation et une forme différente d'un de nos théorèmes déjà publiés [1]. Dans ce qui suit on désigne par $\mathrm{T}f(x) = \varphi(\alpha) = \int_{-\infty}^{\infty} f(x)\,e^{i\alpha x}\,dx$ la trans-

formée de Fourier d'une fonction $f(x)$ appartenant à la classe $L_1$ sur R, par A l'ensemble des transformées de Fourier de l'ensemble des fonctions de la classe $L_1$ sur R, par $f\star g$ le produit de composition des fonctions $f$ et $g$ appartenant à la classe $L_1$ sur R et par $\mathcal{C}$ l'ensemble des fonctions $F(z)=z+\sum_{n=2}^{\infty}a_n z^n$ de la variable complexe $z=re^{i\alpha}$, typiquement réelles dans le cercle $|z|<1$ (²).

Théorème 1. — *Hypothèses :* $f(x)\in L_1$ sur R; $R_e\varphi(\alpha)\geqq 0$; il existe un nombre $c$ dont la partie réelle est positive et tel qu'on ait $\int_0^1\{|f(t)+f(-t)-c|/t\}\,dt<\infty$; posons $2f(0)=c$.

*Conclusion :*

$a$. $|f(x)|+|f(-x)|\cos\{\arg f(x)+\arg f(-x)\}\leqq 2R_e f(0)$ presque partout.
$b$. $[|f(x)|+|f(-x)|]\{1+\cos[\arg f(x)+\arg f(-x)]\}\leqq 4R_e f(0)$ presque partout.

Théorème 2. — *Hypothèses :* $f(x)$ et $\varphi(\alpha)\in L_1$ sur R; $f(x)$ continue; $R_e\varphi(\alpha)\geqq 0$; $R_e f(0)>0$.

*Conclusion :*

$a$. $|f(x)|+|f(-x)|\cos\{\arg f(x)+\arg f(-x)\}\leqq 2R_e f(0)$ partout.
$b$. $[|f(x)|+|f(-x)|\{1+\cos[\arg f(x)+\arg f(-x)]\}\leqq 4R_e f(0)$ partout.

Théorème 3. — *Hypothèses :* $f(x)$ et $xf(x)\in L_1$ sur R;

$$G(\alpha)=\{T[xf(x)]/Tf(x)\}\in A;$$

la ligne que décrit $\varphi(\alpha)$ est simple et étoilée par rapport à l'origine; si $G=Tg(x)$ supposons $\underline{\lim}[1+\cos\{\arg g(x)+\arg g(-x)\}]>0$; il existe un nombre $c$ dont la partie réelle est positive tel qu'on ait $\int_0^1\{|g(t)+g(-t)-c|/t\}\,dt<\infty$. Posons $2g(0)=c$.

*Conclusion :*

$$|xf(x)|\leqq 4R_e g(0).\|f\|/\underline{\lim}[1+\cos\{\arg g(x)+\arg g(-x)\}] \quad \text{presque partout.}$$

En remarquant que $R_e G(\alpha)\geqq 0$ et $xf(x)=f\star g$ et en utilisant le théorème 1, on trouve

$$|g(x)|\leqq 4R_e g(0)/\underline{\lim}\,[1+\cos\{\arg g(x)+\arg g(-x)\}] \quad \text{presque partout}$$

d'où le théorème.

Lemme 1. — *Hypothèses :* $F(z)\in\mathcal{C}$; $F(r)\underset{\tau=1-0}{\sim}\mathcal{A}/(1-r)^q$ (où $q=0, 1, 2$); il existe un polynome $P(r)\equiv\sum_{i=0}^{k}\gamma_i r^i$ ($\gamma_i$ réels), tel que : $a$. $P(r)$ a la racine $\tau=1$ de multiplicité $q$. $b$. $\lim_{\tau\to 1}[P(r)/(1-r)^q]=1$. $c$. Si l'on pose

$$B_n^r=(r^{n-1}\gamma_{n-1}-r^n\gamma_n)/(\gamma_0-\gamma_1 r),$$

on ait à partir d'une certaine valeur de $\tau$ suffisamment voisine de 1 :

$$(\gamma_0-\gamma_1 r)[1+B_2^r(\sin 2\alpha/\sin\alpha)+\ldots+B_{k+1}^r(\sin(k+1)\alpha/\sin\alpha)]>0;$$

posons

$$\gamma_0+\gamma_1+\ldots+\gamma_{i-1}=\Gamma_i \qquad (i\geqq 2), \quad \gamma_0=\Gamma_0, \quad 1+a_2+\ldots+a_j=S_j \qquad (j=1, 2, \ldots).$$

*Conclusion :*

1°
$$\mathfrak{A}+\Gamma_0+\Gamma_2 a_2+\ldots+\Gamma_k a_k\geqq 0;$$

2°
$$\left|\mathfrak{A}-\frac{1}{2}\{\gamma_0(S_\nu+S_{\nu-1})+\gamma_1(S_{\nu+1}+S_{\nu-2})+\ldots+\gamma_k(S_{\nu+k}+S_{\nu-k-1})\right|$$
$$\leqq \mathfrak{A}+\Gamma_0+\Gamma_2 a_2+\ldots+\Gamma_k a_k.$$

*Démonstration.* — Considérons les fonctions $\beta(x)$ et $\beta_1(x)$ définies comme il suit :

$$\beta(x)=\frac{\sum_n^\infty a_p r^p}{2} \qquad \text{pour} \quad n-1<x\leqq n, \qquad \beta(x)=\beta(-x) \qquad (n=1, 2, 3, \ldots)$$

$$\beta_1(x)=\gamma_0 \qquad \text{pour} \qquad |x|\leqq 1, \quad \beta_1(x)=\gamma_n r^n \qquad \text{pour} \qquad n<x\leqq n+1$$

et

$$-(n+1)\leqq x<-n \quad (n=1, 2, \ldots, k), \qquad \beta_1(x)=0 \quad \text{ailleurs.}$$

Posons $H_r(x)=\beta\star B_1$. On trouve $H_r(0)>0$ d'où la conclusion 1. On obtient la conclusion 2 en appliquant le théorème 2 à la fonction $H_r(x)$.

LEMME 2. — *Hypothèses.* — $F(z)\in\mathfrak{T}$; il existe un polynome $P(r)\equiv\sum_{i=0}^k \gamma_i r^i$ ($\gamma_i$ réels) tel que si l'on pose $B_n^r=(r^{n-1}\gamma_{n-1}-r^n\gamma_n)(\gamma_0-\gamma_1 r)$ on ait à partir d'une valeur de $r$ suffisamment voisine de 1 :

$$(\gamma_0-\gamma_1 r)[1+B_2^r(\sin 2\alpha/\sin\alpha)+\ldots+B_{k+1}^r(\sin(k+1)\alpha/\sin\alpha)]>0;$$

Posons

$$1+a_2+a_3+\ldots+a_j=S_j \qquad (j=1, 2, \ldots).$$

*Conclusion :*

$$\gamma_0(S_\nu+S_{\nu-1})+\gamma_1(S_{\nu+1}+S_{\nu+2})+\ldots+\gamma_k(S_{\nu+k}+S_{\nu-k-1})\geqq 2(\gamma_1+\gamma_2 S_2+\ldots+\gamma_k S_k).$$

La démonstration est presque la même que celle du lemme 1.

*Remarque.* — Le choix du polynome $P(r)$ n'étant pas unique (on le voit dans les exemples ci-dessous) on peut trouver, en choisissant convenablement $P(r)$, des relations concernant les coefficients d'une fonction appartenant à $\mathfrak{T}$. Par exemple si l'on prend $P(r)\equiv 1$ et $\lim_{\tau=1-0} F(r)=F(1)<\infty$, on trouve $0\leqq 1+a_2+\ldots+a_{n-1}t(a_n/2)\leqq 2F(1)$, cette inégalité est connue et due à M. S. Mandelbrojt [2].

**Théorème 4.** — Si $F(z) \in \mathcal{T}$ et $F(r) \underset{r=1-0}{\sim} \mathcal{A}/(1-r)$ on a

$$|\mathcal{A} + (a_{\nu-2} - a_{\nu+2})/2 + a_{\nu+1} - a_{\nu-1}| \leqq \mathcal{A} + 2 - a_2.$$

On prend $P(r) \equiv 2 - 3r + r^2$ et on applique le lemme 1.

**Théorème 5.** — Si $F(z) \in \mathcal{T}$ on a $2 + a_2 - a_{\nu-1} - a_{\nu+1} + (a_{\nu-2} - a_{\nu+2})/2 \geqq 0$. On prend $P(\tau) \equiv 2 - r - r^2$ et l'on applique le lemme 2.

**Théorème 6.** — Si $F(z) \in \mathcal{T}$ on a $2 - a_2 - a_{\nu-1} - a_{\nu+1} + (a_{\nu+2} - a_{\nu-2})/2 \geqq 0$. On prend $P(r) \equiv 2 - 3\tau + r^2$ et l'on applique le lemme 2.

**Théorème 7.** — Si $F(z) = z + \sum_{n=2}^{\infty} a_n z^n$ univalente dans $|z| = |re^{i\alpha}| < 1$ et représente ce cercle sur un domaine étoilé par rapport à l'origine, on a : $|a_\nu + a_{\nu+1}| \leqq 4 \sum_{1}^{\nu} |a_n|/\nu + c$ (où $0 \leqq c < 3$). Posons

$$zF'(z) = F(z)\left(1 + \sum_{1}^{\infty} b_n z^n\right). \tag{1}$$

et définissons les fonctions

$$\beta(x) = \begin{cases} 1 & \text{pour } 0 \leqq x \leqq 1, \\ 0 & \text{ailleurs}; \end{cases}$$

$$\Delta(x) = \begin{cases} b_n r^n & \text{pour } n \leqq x < n+1, \\ 0 & \text{»} \quad x < 0; \end{cases}$$

$$\Delta_1(x) = \begin{cases} n a_n r^n & \text{pour } n \leqq x < n+1 \\ 0 & \text{»} \quad x < 0; \end{cases}$$

$$\Delta_2(x) = \begin{cases} a_n r^n & \text{pour } n \leqq x < n+1, \\ 0 & \text{»} \quad x < 0; \end{cases}$$

$$\mu(x) = \begin{cases} 1 - |x| & \text{pour } |x| \leqq 1, \\ 0 & \text{»} \quad |x| > 1. \end{cases}$$

Posons $h(x) = \beta(-x) \star \Delta(x)$. On trouve $|h(x)| < 3$. De la relation (1) résulte

$$\mu \star \Delta_1 \equiv \Delta_2 \star h. \tag{2}$$

En majorant le second membre de (2) pour $x = \nu =$ entier positif ou nul on a la conclusion désirée.

(1) *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 1500, th. 1.

(2) W. Rogosinski, *Math. Z.*, Bd 35, 1932, p. 23-121.

(3) *Bull. Soc. Math.* 68, 1934.

FONCTIONS SPÉCIALES. — *Sur le calcul des expressions*
$J_\nu(Z)\, Y_{\nu+p}(z) \pm Y_\nu(Z)\, J_{\nu+p}(z)$.

Note de MM. **Ma Min-Yuan** et **Roger Brepson**, transmise par M. Henri Villat.

Divers problèmes de Physique mathématique, font intervenir les expressions $J_\nu(Z)\, Y_{\nu+p}(z) - Y_\nu(Z)\, J_{\nu+p}(z)$ dans lesquelles $p$ est un entier, Z et $z$ des nombres complexes de grand module. Ces expressions ont fait l'objet de diverses études [1]. Les formules indiquées ici sont plus générales et d'un maniement commode dans les applications numériques.

Pour $\lambda$ complexe, $|\arg\theta| < \pi$, et $t$ entier $> 0$, posons

$$u_0 = 1, \qquad u_t = \frac{\lambda^2 - \left(t - \frac{1}{2}\right)^2}{t.2\theta}, \qquad U_t = u_0\, u_1 \ldots u_t = \frac{(\lambda, t)}{(2\theta)^t},$$

$(\lambda, t)$ étant le symbole de Hankel. Pour $|\theta|$ grand les relations bien connues où figurent $J_\lambda(\theta)$, $Y_\lambda(\theta)$, respectivement fonctions de Bessel de *première* et de *seconde* espèce d'après Weber [2], donnent

$$(1)\quad \begin{cases} J_\lambda(\theta) = \left(\dfrac{2}{\pi\theta}\right)^{\frac{1}{2}} \left[\cos\left(\theta - \dfrac{\lambda\pi}{2} - \dfrac{\pi}{4}\right) P_\lambda(\theta) - \sin\left(\theta - \dfrac{\lambda\pi}{2} - \dfrac{\pi}{4}\right) Q_\lambda(\theta)\right], \\ Y_\lambda(\theta) = \left(\dfrac{2}{\pi\theta}\right)^{\frac{1}{2}} \left[\cos\left(\theta - \dfrac{\lambda\pi}{2} - \dfrac{\pi}{4}\right) Q_\lambda(\theta) + \sin\left(\theta - \dfrac{\lambda\pi}{2} - \dfrac{\pi}{4}\right) P_\lambda(\theta)\right]. \end{cases}$$

Les $P_\lambda(\theta)$, $Q_\lambda(\theta)$ admettent comme développements asymptotiques :

$$(2)\quad \begin{cases} P_\lambda(\theta) = 1 - U_2 + U_4 - \ldots + (-1)^{n-1}\, U_{2n-2} + O_1(|\theta|^{-2n}), \\ Q_\lambda(\theta) = U_1 - U_3 + U_5 - \ldots + (-1)^{n-1}\, U_{2n-1} + O_2(|\theta|^{-2n-1}). \end{cases}$$

En tenant compte des propriétés de $P_\lambda(\theta)$, $Q_\lambda(\theta)$, même pour $\lambda = m + 1/2$ ($m$ entier), on peut écrire

$$O_1(|\theta|^{-2n}) \equiv (-1)^n K_1 U_{2n}, \qquad O_2(|\theta|^{-2n-1}) \equiv (-1)^n K_2 U_{2n+1},$$

les $K_1$ et $K_2$ étant des nombres complexes bornés.

Soit T un entier positif, tel que pour $\theta$ donné, on ait, à partir de $t = T$ :

$$|u_T| \leq 1 < |u_{t+1}|.$$

On doit prendre pour utiliser (2) judicieusement dans les calculs numériques, le nombre $n$ tel que $2n + 1 < T$, même dans le cas favorable où $\lambda$ est réel.

En attribuant successivement à $\lambda$, $\theta$ les deux systèmes de valeurs

$$\nu, \quad Z; \qquad \nu + p, \quad z.$$

il résulte des produits formels $J_\nu(Z)\,Y_{\nu+p}(z)$, $Y_\nu(Z)\,J_{\nu+p}(z)$ que

$$(3a)\qquad \frac{\pi}{2}(Zz)^{\frac{1}{2}}[J_\nu(Z)\,Y_{\nu+p}(z)-Y_\nu(Z)\,J_{\nu+p}(z)]$$
$$=\cos\left(Z-z+\frac{p}{2}\pi\right)[P_\nu(Z)\,Q_{\nu+p}(z)-Q_\nu(Z)\,P_{\nu+p}(z)]$$
$$-\sin\left(Z-z+\frac{p}{2}\pi\right)[P_\nu(Z)\,P_{\nu+p}(z)+Q_\nu(Z)\,Q_{\nu+p}(z)],$$

$$(3b)\qquad \frac{\pi}{2}(Zz)^{\frac{1}{2}}[J_\nu(Z)\,Y_{\nu+p}(z)+Y_\nu(Z)\,J_{\nu+p}(z)]$$
$$\equiv\cos\left\{Z+z-\left(\nu+\frac{p+1}{2}\right)\pi\right\}[P_\nu(Z)\,Q_{\nu+p}(z)+Q_\nu(Z)\,P_{\nu+p}(z)]$$
$$+\sin\left\{Z+z-\left(\nu+\frac{p+1}{2}\right)\pi\right\}[P_\nu(Z)\,P_{\nu+p}(z)-Q_\nu(Z)\,Q_{\nu+p}(z)].$$

Posons alors

$$V_r=\frac{(\nu,r)}{(2Z)},\qquad v_s=\frac{(\nu-p,s)}{(2z)^s}.$$

A l'aide de (2), les seconds membres des (3) peuvent s'exprimer en fonction de $V_r$, de $v_s$ et de leurs produits. En se limitant à l'approximation d'un ordre donné en $1/|\theta|$, les travaux de Watson [3], de Meijer [4], ne permettent guère d'évaluer d'une façon simple et explicite l'erreur ainsi commise.

Le lemme ci-après permet d'en faire une évaluation.

*$i$, $j$, $h$, $k$ étant des entiers positifs ou nuls tels que $i+j>h+k$, si le rapport $|V_i v_j/V_h v_k|$ est très petit et négligeable devant* 1 *pour $i+j\leq 2N+1$; et si $\mathcal{L}(i+j)$ est une limite supérieure de $|V_i v_j|$ pour $i+j=$* const.; *on a*

$$(4)\quad\left\{\begin{aligned}&P_\nu(Z)\,P_{\nu+p}(z)\mp Q_\nu(Z)\,Q_{\nu+p}(z)\\&\quad=[1-(v_2\pm v_1V_1+V_2)+(v_4\pm v_3V_1+v_2V_2\pm v_1V_3+V_4)-\ldots\\&\qquad+(-1)^{N-2}(v_{2N-4}\pm v_{2N-5}V_1+\ldots\pm v_1V_{2N-5}+V_{2N-4})\\&\qquad+\varepsilon_1(2N-1)\,\mathcal{L}(2N-2)],\\&P_\nu(Z)\,Q_{\nu+p}(z)\pm Q_\nu(Z)\,P_{\nu+p}(z)\\&\quad=[(v_1\pm V_1)-(v_3\pm v_2V_1+v_1V_2\pm V_3)+\ldots\\&\qquad+(-1)^{N-2}(v_{2N-3}\pm v_{2N-4}V_1+\ldots+v_1V_{2N-4}\pm V_{2N-3})\\&\qquad+\varepsilon_2\,2N\,\mathcal{L}(2N-1)],\end{aligned}\right.$$

*le module de* $\varepsilon_1$ et $\varepsilon_2$ *étant* $\leq 1$.

Dans le cas où $\nu$, $\nu+p$, sont réels, les expressions du second membre de (4) peuvent être calculées avec un terme de plus; les erreurs deviennent respectivement

$$\varepsilon_1(2N+2)\,\mathcal{L}(2N),\qquad \varepsilon_2(2N+2)\,\mathcal{L}(2N+1).$$

*Exemple* : $\nu=2$, $p=2$, $|Z|=10$, $|z|=20$, pour $2N+1=3$ :

$$|V_3|=1\times\frac{15}{80}\times\frac{7}{160}\times\frac{9}{240},\qquad |v_3|=1\times\frac{63}{160}\times\frac{55}{320}\times\frac{39}{480},$$

$$\mathcal{L}(2N)=\frac{15}{80}\times\frac{63}{160},\qquad \mathcal{L}(2N+1)=\frac{15}{80}\times\frac{63}{160}\times\frac{55}{320}$$

et les seconds membres de (4) sont de la forme

$$1 + 0{,}296\,\varepsilon_1], \quad [v_1 + V_1 + 0{,}0508\,\varepsilon_2].$$

Ce qui montre l'intérêt pratique des (4).

Par ailleurs, les deux énoncés suivants relatifs aux cas où $p$ est un entier quelconque, illustrent le fait que le choix de N défini par le lemme est souvent trop restrictif en ce qui concerne le domaine de validité des (4) :

1° $\nu$ étant quelconque ; Z voisin de $z$. Il existe alors un entier $k$ positif ou nul, tel que $2k < |p| \leqq 2k + 2$. En prenant dans (4), $N \geqq k + 2$, et l'appliquant à (3 $a$), on en déduit pour $Z \rightarrow z$ l'identité connue ([5])

$$\frac{\pi}{2} z [J_\nu(z) Y_{\nu+p}(z) - Y_\nu(z) J_{\nu+p}(z)] = \cos\frac{p\pi}{2} \sum (-1)^r \frac{[\nu+p,\nu]_{2r+1}}{(2z)^{2r+1}}$$
$$- \sin\frac{p\pi}{2} \sum (-1)^r \frac{[\nu+p,\nu]_{2r}}{(2z)^{2r}}$$

quel que soit le module de $z$.

2° $\nu$ étant réel et égal à $m + 1/2$, $m$ entier ; Z, $z$ quelconques, comme

$$V_{i+1} = 0 \quad \text{pour } i \geqq |m| ; \qquad v_{j+1} = 0 \quad \text{pour } j \geqq |m+p|$$

en prenant dans (4), $2N - 3 = |m| + |m+p|$ et l'appliquant à (3 $a$), (3 $b$), on obtient les expressions exactes quels que soient les modules de Z, $z$.

([1]) M. Kline, *Proc. Amer. Math. Soc. I.*, 1950, p. 543-552 ; H. Markovitz, *J. App. Phys.*, n° 10, 1952, p. 1070-1077 ; Bouwkamp et Bremmer, *Nederl. Akad. wet. Proceed.*, A 54, p. 131.

([2]) Watson, *Theory of Bessel functions*, Cambridge, 1944, p. 64.

([3]) Watson, *Theory of Bessel functions*, Cambridge, 1944, p. 206-209.

([4]) Meijer, *Nederl. Akad. wet. Proceed.*, 35, 1952, p. 656, 852, 958 et 1079.

([5]) Ma min-Yuan, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 1995.

GÉOMÉTRIE DES NOMBRES. — *Sur l'empilement réticulaire d'ovales ou d'ovoïdes.* Note (*) de M. **Eugène Ehrhart**, présentée par M. Arnaud Denjoy.

Minkowski a montré analytiquement que l'empilement réticulaire dense d'ovales ou d'ovoïdes peut se ramener à celui de *corps convexes à centre de symétrie* ([1]). On établit géométriquement quelques théorèmes qui conduisent en particulier à ce résultat. (La définition des corps, tangentielle chez Minkowski, est ici ponctuelle.) ([2]).

*Définitions.* — *Un empilement réticulaire* d'ovales est la figure plane formée par des ovales en translation les uns des autres, sans empiétement, dont les centres de gravité forment un réseau. L'empilement est *dense* si le rapport de l'aire d'un ovale à la masse du réseau est minimum. Définition analogue de l'empilement dense d'ovoïdes dans l'espace.

Théorème 1. — *Soit O un ovale fixe et O′ un ovale en translation de O, qui s'appuie sur lui extérieurement. Le lieu du centre de gravité de O′ est un ovale à centre de symétrie, dont le périmètre est double de celui de O.*

Il suffit de le démontrer pour un polygone convexe, puisque tout ovale peut être considéré comme un tel polygone, dont certains côtés sont infiniment petits.

*a. Le polygone n'a pas de côtés parallèles.* — Soit ABC... son contour dans le sens direct. A tout côté $\overrightarrow{AB}$ de O correspond un sommet M, dont la distance à AB est maximum (le même sommet peut correspondre à plusieurs côtés). Soient $\overrightarrow{A'B'}$ et M′ leurs homologues dans O′, de centre de gravité G′. Quand M′ décrit $\overrightarrow{AB}$, G′ décrit un vecteur équipollent $\overrightarrow{A''B''}$. O étant entièrement à gauche de $\overrightarrow{AB}$, G′ est toujours à gauche de $\overrightarrow{A''B''}$, quand le ou les points d'appui de O′ sur O sont autres que M′. Quand $\overrightarrow{A'B'}$ glisse sur M, G′ décrit un vecteur $\overrightarrow{A'''B'''}$ équipollent à $\overrightarrow{AB}$. Comme O est entièrement à droite du vecteur glissant $\overrightarrow{A'B'}$, G′ est toujours à droite de $\overrightarrow{A'''B'''}$, quand le ou les points d'appui de O sur O′ sont autres que M. La courbe fermée, lieu de G′, est donc formée par des couples de segments parallèles et égaux aux côtés de O, et tels que la courbe soit située entièrement d'un même côté par rapport à la droite support de chaque segment.

*b. Certains côtés du polygone sont parallèles.* — Soient AB, MN deux côtés parallèles de O et A′B′, M′N′ leurs homologues dans O′. Quand M′N′ glisse sur AB, G′ décrit un segment A″B″ parallèle à AB et de longueur AB + MN. De même quand A′B′ glisse sur MN, G′ décrit un segment M″N″ parallèle à AB et de longueur AB + MN. Comme plus haut, on voit que la courbe, lieu de G′, se trouve entre les droites-supports de A″B″ et M″N″.

Théorème 2. — *Soit O un ovoïde fixe et O′ un ovoïde en translation de O, qui s'appuie sur lui extérieurement. Le lieu du centre de gravité de O′ est un ovoïde à centre de symétrie.*

La surface fermée S, lieu de G′, a un centre de symétrie, car la translation $\overrightarrow{G'G}$, qui applique O′ sur O, transforme O en un ovoïde, qui s'appuie sur O et dont le centre de gravité est symétrique de G′ par rapport à G. Pour montrer que S est un ovoïde, il suffit de prouver qu'une droite ne peut le couper en plus de deux points, c'est-à-dire que O ne peut être tangent à trois ovoïdes O à centres de gravité $G_1$, $G_2$, $G_3$ alignés dans cet ordre, sans que le segment $G_1G_3$ soit situé sur S.

Les contours apparents $C_1$, $C_2$, $C_3$ des trois ovoïdes dans la direction $G_1G_3$ partagent leurs surfaces en nappes $S_1$, $S'_1$ — $S_2$, $S'_2$ — $S_3$, $S'_3$, telles que $S_1$, $S_2$, $S_3$ soient en translation et que l'axe $\overrightarrow{G_1G_3}$ traverse $O_1$ dans l'ordre $S_1$, $S'_1$. Le

segment $T_1T_3$ — corde de O ou situé sur lui —, qui relie les points d'appui de O sur $O_1$ et $O_3$, traverserait $O_1$ (ou $O_3$), si $T_1$ se trouvait sur $S_1$ (ou $T_3$ sur $S'_3$). $T_1$ et $T_3$ sont extérieurs à $O_2$, sans quoi O couperait $O_2$. Si $T_1$ était sur $S'_1$, ou $T_3$ sur $S_3$, le segment $T_1T_3$ couperait $O_2$. De même si $T_1$, $T_3$ se trouvaient respectivement sur $C_1$, $C_3$, sans que $T_1T_3$ soit parallèle à $G_1G_3$.

Donc $T_1$, $T_3$ sont sur $C_1$, $C_3$ et $T_1T_3$ est parallèle à $G_1G_3$. $T_1T_3$ touche $O_2$ en un point $T_2$, qui est nécessairement un point d'appui de O sur $O_2$. $T_1T_3$ n'est donc pas une corde de O : il est situé sur O. Si O pénétrait dans le cylindre des contours apparents des trois ovoïdes, il couperait $O_2$. Donc le cylindre s'appuie sur O le long de $T_1T_3$, ainsi que tous les ovoïdes O′ dont les contours apparents sont portés par le cylindre entre $C_1$ et $C_3$ : le segment $G_1G_3$ est bien situé sur S.

Théorème 3. — Soit O un quelconque des ovales asymétriques d'un empilement, $g$ le lieu des centres de gravité des ovales en translation de O et s'appuyant sur lui extérieurement, ω l'homothétique, dans le rapport 1/2, de $g$ par rapport au centre de gravité de O.

*a. Si l'empilement est dense, O s'appuie en général sur six ovales de sa famille. Exceptionnellement il s'appuie sur quatre ; mais en ce cas on peut, sans changer la densité de l'empilement, transformer facilement ce dernier de manière que O ait encore six contacts* [3].

*b. Une condition nécessaire et suffisante pour que l'empilement soit dense est que les ovales associés ω — à centres de symétrie — se trouvent en empilement dense.*

*a.* Si le parallélogramme de base AA′B′B du réseau est tel que les ovales O en translation, centrés en ses sommets, ne se touchent pas, on augmente la densité de l'empilement en laissant les ovales $O_A$, $O_{A'}$ fixes et en faisant glisser B vers A sur la droite AB (le réseau subissant en conséquence une déformation continue) jusqu'à ce que O touche un autre ovale $O_{A_1}$ et donc aussi l'ovale $O_{A_2}$ tel que $\overrightarrow{A_1A} = \overrightarrow{AA_2}$. Par suite les ovales centrés sur $AA_1$ formeront une rangée telle que chacun touche ses deux voisins, et les autres ovales seront disposés en rangées parallèles et équidistantes. La densité de l'empilement augmente encore, si nous diminuons les distances des rangées jusqu'à ce que $O_A$ touche un ovale $O_{C_1}$ d'une rangée voisine et donc aussi l'ovale $O_{C_2}$ tel que $\overrightarrow{C_1A} = \overrightarrow{AC_2}$. Soit T un des points de l'ovale $g_A$ qui ont la distance maximum à son diamètre $A_1A_2$ et soit, pour fixer les idées, $A_1T$ l'arc de $g_A$ qui porte $C_1$. Faisons glisser $C_1$, solidaire de sa rangée, sur $g_A$ vers $A_1$ jusqu'à ce que $O_{C_1}$ touche $O_{A_1}$ : la densité de l'empilement augmente, ou reste constante (*cas singulier*), et $O_A$ touchera l'ovale $O_{D_1}$, voisin de $O_{C_1}$ et tel que $\overrightarrow{AA_1} = \overrightarrow{D_1C_1}$, ainsi que l'ovale $O_{D_2}$ tel que $\overrightarrow{AD_2} = \overrightarrow{D_1A}$, sans cesser de toucher $O_{C_2}$.

*b.* Le cas singulier mis à part, il résulte de ce qui précède que dans un empilement dense chaque ovale $O_A$ touche à six voisins, dont les centres de

gravité sont les sommets d'un hexagone conxexe à côtés opposés parallèles et égaux. A partir de $g_A$ un tel hexagone se construit comme suit : l'ovale $g_B$, en translation de $g_A$ et centré en un point B de ce dernier, le coupe en deux points C, D ; les symétriques B′, C′, D′ de B, C, D par rapport à A complètent l'hexagone. ABCD est le parallélogramme de base du réseau correspondant. L'empilement est donc dense quand l'aire du triangle ABC est minimum ([4]). Les tangentes à $g_A$ en B et B′ et à $g_B$ et $g_{B'}$ en A étant parallèles, $\omega_A$ est tangent à $\omega_B$ et $\omega_{B'}$. De même $\omega_A$ est tangent à $\omega_C$, $\omega_{C'}$ $\omega_D$ et $\omega_{D'}$. A un empilement dense des ovales O correspond bien un empilement dense des ovales ω et inversement.

*Dans le cas singulier*, $\omega_A$ comporte deux arcs rectilignes parallèles à $A_1A_4$ symétriques par rapport à A, ce qui nécessite que $O_A$ *comporte un arc rectiligne* par lequel il s'appuie sur $O_{C_1}$ (ou $O_A$ s'appuie sur un arc rectiligne de $O_{C_1}$)([5]). Après le glissement de $C_1$ sur $\omega_A$, $O_A$ touche six ovales, et si alors l'empilement des O est dense, celui des ω l'est également. Avant ce glissement, qui conserve la densité de l'empilement des O, ce dernier était donc déjà dense, de même que celui des ω, quoique $O_A$ ne touchât que quatre voisins.

De même on déduit du théorème 2 :

Théorème 4. — *Pour qu'un empilement réticulaire d'ovoïdes O soit dense, il faut et il suffit que celui des ovoïdes associés ω, à centres de symétrie, le soit. Chaque O touche alors en général douze voisins.*

(*) Séance du 21 janvier 1957.

([1]) Minkowski, *Dichteste Lagerung Kongruenter Körper*, Göttinger Nachrichten, 1904, p. 311.

([2]) Suite de Note 1 (*Comptes rendus*, **240**, 1955, p, 483) à Note **12** (**244**, 1957, p. 434).

([3]) O étant symétrique, le dallage par parallélogrammes avec *huit contacts* est exclu.

([4]) Il est possible que plusieurs positions de B sur $g_A$ donnent le même minimum. Il y a alors plusieurs empilements denses. Si $g_A$ est une ellipse, il y en a une infinité.

([5]) Pour fixer les idées, on peut prêter à O la forme d'une tuile.

GÉOMÉTRIE DIFFÉRENTIELLE. — *Sur les transformations définies par le groupe d'holonomie infinitésimale.* Note (*) de M. **Raymond Couty**, présentée par M. Joseph Pérès.

Étude de transformations locales déduites du groupe d'holonomie homogène opérant sur les géodésiques issues d'un point. Cas où ces transformations sont affines ou conformes ; on obtient des conditions pour qu'une variété riemannienne soit à tenseur de Cartan nul ou symétrique.

1. Soit $\mathcal{V}$ une variété riemannienne, $\sigma'_0$ son groupe d'holonomie infinitésimale en un point quelconque O, son algèbre de Lie $d\sigma'_0$ ([1]) est engendrée par les tenseurs en O :

$$(1)\quad (\overset{0}{\Omega}{}_k{}^i)_0 = (R_k{}^i{}_{mn}U^m V^n)_0, \quad \ldots, \quad (\overset{p}{\Omega}{}_k{}^i)_0 = (\nabla_{a_1}\ldots\nabla_{a_p}R_k{}^i{}_{mn}U^m V^n W_1{}^{a_1}\ldots W_p{}^{a_p})_0$$

où $U_0$, $V_0$, $W_{10}$, ..., $W_{p0}$ sont des vecteurs de l'espace $T_0$ tangent à $\mathcal{V}$ en O; l'indice o, ..., $p$ placé au-dessus de $(\Omega_k{}^i)_0$ indique l'ordre de l'élément considéré, il sera supprimé lorsqu'il n'y aura pas lieu de préciser cet ordre. Les $(\Omega_k{}^i)$ définissent un endomorphisme de $T_0$. A cette rotation $\Omega$, opérant sur les vecteurs de $T_0$ nous associons sur $\mathcal{V}$ la transformation locale suivante : Pour un voisinage U convenable de O, à tout point M correspond une géodésique $\mathcal{G}$ unique de U, joignant O à M, soit $\Theta$ son vecteur tangent en O, on prend sur la géodésique $\mathcal{G}'$ tangente en O au vecteur $\Theta' = \Omega\Theta$, le point M' défini par l'égalité des arcs géodésiques $\widehat{OM} = \widehat{OM'}$. Cette transformation locale est engendrée par le vecteur $\xi$, dont les composantes, en coordonnées normales d'origine O sont :

$$\xi^i = (\Omega_k{}^i)_0 . x^k. \tag{2}$$

Nous noterons $\overset{0}{\mathcal{T}}$, ..., $\overset{p}{\mathcal{T}}$ les transformations du voisinage U ainsi associées aux éléments de $d\sigma'_0$. Lorsqu'il n'y aura pas lieu de préciser, nous noterons simplement $\xi$ un vecteur quelconque de la famille associée à ces transformations et $\mathcal{L}(\xi)$ la dérivée de Lie relativement à un tel vecteur. Nous appellerons variété $\mathcal{H}$ toute variété dont le tenseur de Cartan H, donné par

$$H_{ijkl,mn} = \nabla_m(\nabla_n R_{ijkl}) - \nabla_n(\nabla_m R_{ijkl})$$

est nul.

2. Si $\mathcal{V}$ est symétrique, la famille des transformations $\mathcal{T}$, se réduit aux transformations $\overset{0}{\mathcal{T}}$ qui sont alors des isométries. Réciproquement étudions les variétés pour lesquelles les transformations $\mathcal{T}$ sont affines, il en résulte qu'elles sont isométriques, car on obtient facilement $\nabla_k(\mathcal{L}(\xi)g_{ij}) = 0$ et, d'autre part,

$$(\mathcal{L}(\xi)g_{ij})_0 = 0, \qquad \text{d'où} \qquad \mathcal{L}(\xi)g_{ij} = 0.$$

Si les transformations $\mathcal{T}$ sont affines, elles conservent la courbure, on a donc :

$$(\mathcal{L}(\xi)\, R^i{}_{jkl})_0 = 0, \tag{3}$$

$$(\partial_c \mathcal{L}(\xi)\, R^i{}_{jkl})_0 = 0. \tag{4}$$

En explicitant (3) et (4) on en déduit deux égalités tensorielles, et l'on voit que (3) pour $p = 0$ entraîne $H = 0$.

(3) et (4) pour $p = 0$ et $p = 1$ entraînent

$$R^q{}_{rmn} \nabla_q R^i{}_{jkl} = 0,$$

d'où l'on déduit, par contraction, et en supposant le déterminant $|R^q{}_n| \neq 0$

$$\nabla_q R^i{}_{jkl} = 0,$$

(3) et (4) pour $p = 1$, $p = 2$ entraînent

$$\nabla_a R^q{}_{bmn} \nabla_q R_{ijkl} = 0,$$

d'où l'on déduit, en utilisant la deuxième identité de Bianchi et par contraction

$$\nabla^k R^{qlij}\nabla_k R_{qlij}=0.$$

THÉORÈME 1. — *Soit $\mathcal{V}$ une variété riemannienne :*

*Si les transformations $\overset{0}{\mathcal{T}}$ sont affines, $\mathcal{V}$ est une variété $\mathcal{H}$.*

*Si la courbure de Ricci est non dégénérée et si les transformations $\overset{0}{\mathcal{T}}$, $\overset{1}{\mathcal{T}}$ sont affines, $\mathcal{V}$ est symétrique.*

*Si $\mathcal{V}$ est proprement riemannienne et si les transformations $\overset{1}{\mathcal{T}}$, $\overset{2}{\mathcal{T}}$ sont affines, $\mathcal{V}$ est symétrique.*

3. Étudions maintenant les variétés $\mathcal{V}_N$ pour lesquelles les transformations locales $\mathcal{T}$ sont conformes. On a dans ce cas

$$C_{ij}=\mathcal{L}(\xi)g_{ij}+\frac{2}{N}\delta\xi g_{ij}=0, \tag{5}$$

on exprime $\mathcal{L}(\xi)R^i{}_{jkl}$ en fonction de $\mathcal{L}(\xi)g_{ij}$ donné par (5). Dans le cas particulier où $\mathcal{V}_N$ est variété d'Einstein, le calcul de $(\mathcal{L}(\xi)R^i{}_{jkl})_0$ et de $(\partial_c\mathcal{L}(\xi)R^i{}_{jkl})_0$ conduit aux équations (3) et (4) du paragraphe 2. On en déduit alors, comme au paragraphe 2.

THÉORÈME 2. — *Soit $\mathcal{V}$ une variété d'Einstein :*

*Si les transformations $\overset{0}{\mathcal{T}}$ sont conformes, $\mathcal{V}$ est une variété $\mathcal{H}$.*

*Si $\mathcal{V}$ est proprement riemannienne et si les transformations $\overset{1}{\mathcal{T}}$, $\overset{2}{\mathcal{T}}$ sont conformes, $\mathcal{V}$ est symétrique.*

(*) Séance du 21 janvier 1957.

(1) Pour ces notions voir LICHNEROWICZ, *Théorie globale des connexions et des groupes d'holonomie*, Cremonese, Rome, 1955.

MÉCANIQUE DES SOLIDES. — *Déformation plane d'un solide élastique isotrope et hétérogène.* Note (*) de M. **GEORGES JOBERT**, présentée par M. Charles Maurain.

Dans une Note précédente [1] nous avons utilisé la méthode des transformations de Fourier et de Hankel pour résoudre le problème de la déformation d'un solide hétérogène. La méthode ne conduit à des résultats simples qu'à condition de prendre pour lois de variation des propriétés élastiques en fonction de la profondeur :

— le coefficient de Poisson est constant dans tout le corps ;

— la rigidité varie exponentiellement avec la profondeur.

Nous nous proposons d'étudier maintenant d'autres cas simples où, malgré l'hétérogénéité on peut encore employer les méthodes classiques dans le cas de l'homogénéité [[2], par exemple].

En l'absence de forces de volume les équations de l'équilibre admettent des solutions où les tensions s'expriment à l'aide des dérivées partielles d'une fonction W :

(1) $$\sigma_x = W''_{y^2}, \qquad \sigma_y = W''_{x^2}, \qquad \tau''_{xy} = -W''_{xy}.$$

On obtient ainsi trois équations pour les dérivées du déplacement, qui permettent de calculer ces dernières :

(2) $$u'_x = \alpha W''_{y^2} - \beta W''_{x^2} \qquad v'_y = \alpha W''_{x^2} - \beta W''_{y^2},$$

les paramètres $\alpha$ et $\beta$ s'expriment en fonction de la rigidité $\mu$ et du coefficient de Poisson $\sigma$ par les formules

(3) $$\alpha = \frac{1-\sigma}{2\mu}, \qquad \beta = \frac{\sigma}{2\mu}.$$

En éliminant par dérivation les composantes $u$ et $v$ entre la troisième équation de (1) et les équations (2), on obtient pour W une équation aux dérivées partielles

(4) $$\Delta(\alpha\Delta W) = (\alpha+\beta)''_{y^2} W''_{x^2} + (\alpha+\beta)''_{x^2} W''_{y^2} - 2(\alpha+\beta)''_{xy} W''_{xy},$$

$\Delta$ désignant le laplacien $\Delta W = W''_{x^2} + W''_{y^2}$.

L'équation (4) généralise l'équation biharmonique classique obtenue pour $\alpha$ et $\beta$ constants. Nous nous bornerons tout d'abord au cas où

(6) $$(\alpha+\beta)''_{x^2} = (\alpha+\beta)''_{y^2} = 2A = \text{const.} \qquad \text{et} \qquad (\alpha+\beta)''_{xy} = 0.$$

Alors $\alpha+\beta = A(x^2+y^2) + Bx + Cy + D$. Les courbes d'égale rigidité sont des cercles concentriques ou des droites parallèles, et l'équation (4) se réduit à

$$\Delta(\alpha\Delta W - AW) = 0.$$

1° L'hypothèse la plus simple est celle où : $\alpha$ *est constant et* A *nul.* W est alors encore une fonction biharmonique que l'on peut écrire :

$$W = \mathrm{Re}[\bar{z}\varphi(z) + \chi(z)],$$

$\varphi$ et $\chi$ étant des fonctions analytiques de la variable complexe $z = x + iy$. On obtient pour le déplacement

(6) $$u + iv = 4\alpha\varphi(z) - (\alpha+\beta)\left(\varphi(z) + z\overline{\varphi'(z)}.\overline{\psi'(z)}\right) + (B+iC).W.$$

Les tensions dans le solide conservent la même expression que dans le cas classique. Les formules donnant le déplacement ne diffèrent que par le terme $(B+iC)W$. Dans certains cas ce terme peut être évalué directement.

Il convient de remarquer que le corps ne peut être indéfini dans toutes les directions. Il doit être tout entier dans la bande $\alpha < \alpha + \beta = Bx + Cy + D < 2\alpha$ puisque $0 \leq \sigma \leq 1 - \sigma$.

Prenons par exemple une couche limitée par les droites $y = \pm h$ et chargée uniformément sur un segment $|x| < a$, $y = +h$, $\sigma_y = -p$. Sur cette droite

$W''_{x^2}$ est connu. On peut prendre $2W(x, h) = p(a^2 - x^2)$ sur le segment, et zéro en dehors. On trouvera la différence dans le déplacement si l'on connaît la loi de variation de la rigidité.

Supposons que $\mu$ varie entre $\mu_0(y = -h)$ et $(3/4)\mu_0(y = +h)$ suivant la loi : $\mu = 6\mu_0 h : (y + 7h)$ et que le coefficient de Poisson varie de 0,2 à 0,4. On obtient

$$\alpha = 2 : 5\,\mu_0 h, \qquad C = 1 : 12\,\mu_0 h, \qquad B = 0.$$

Le déplacement à la surface du corps hétérogène ne diffère de celui qui se produirait dans les mêmes conditions pour un corps homogène ayant partout les coefficients superficiels du premier, que par la composante verticale sous la charge; la différence est donnée par

$$\delta v = p(a^2 - x^2) : 24\,\mu_0 h.$$

2° Supposons maintenant $\alpha$ *variable*, A *restant nul*.

Nous supposerons que $\alpha^{-1}$ peut se mettre sous la forme d'une somme de produits :

(7) $$\alpha^{-1} = 4\sum_i a'_i(z)\, b'_i(\bar{z}).$$

L'équation (4) s'écrit ici : $\Delta(\alpha\,\Delta W) = 0$. On en déduit

$$\frac{\partial^2 W}{\partial z\,\partial\bar{z}} = \mathrm{Re}\left[\sum_i a'_i(z)\,\varphi_1(z)\,b'_1(\bar{z})\right] \qquad (\varphi_1 \text{ étant analytique});$$

et

$$W = \mathrm{Re}\left[\sum_i b_i(\bar{z})\int^z a'_i(s)\,\varphi_1(s)\,ds + \chi(z)\right].$$

Si la somme n'a qu'un terme, $\alpha^{-1} = 4a'(z).\bar{a}'(\bar{z})$, on obtient

(8) $$W = \mathrm{Re}[\bar{a}(\bar{z})\,\varphi(z) + \chi(z)],$$

formule qui généralise la formule de Goursat obtenue pour $a'$ constant. On en déduit l'expression du déplacement :

(9) $$u + iv = \Phi - (\alpha + \beta)(a\bar{\varphi}' + \bar{a}'\varphi + \bar{\chi}') + (B + iC)W,$$

en posant

$$\Phi'(z) = \frac{\varphi'(z)}{a'(z)}.$$

3° On pourrait étudier d'autres cas, $\alpha$ variable A non nul, en utilisant une méthode employée par Vekua pour des problèmes de vibrations. Laissant de côté cette voie, remarquons simplement que l'équation (4) peut être étudiée à l'aide de la transformation de Fourier si les paramètres ne dépendent que d'une coordonnée. Posons

$$W = \int_{+\infty}^{+\infty} \Phi(s, y)\,e^{-sx}\,ds,$$

$\Phi$ est solution de

$$\left(\frac{d^2}{dy^2}-s^2\right)\alpha\left(\frac{d^2}{dy^2}-s^2\right)\Phi=-s^2(\alpha+\beta'')_{y^2}\Phi.$$

Cette équation différentielle est à coefficients constants dans un cas plus général que celui que nous avons étudié dans ([1]). Il suffit en effet que $\alpha'/\alpha=m\,\beta''/\alpha=n$, $m$ et $n$ étant constants. Les paramètres élastiques varient suivant les lois

$$(2\mu)^{-1}=\frac{n+m^2}{m^2}\alpha_0 e^{my}+\mathrm{A}y+\mathrm{B},\qquad \frac{\sigma}{1-\sigma}=\frac{m^2}{n}+(\mathrm{A}y+\mathrm{B}\,e^{-my}\alpha_0^{-1}.$$

(*) Séance du 21 janvier 1957.

([1]) G. Jobert, *Comptes rendus*, **244**, 1957, p. 227.

([2]) N. Mushelišvili, *A.N.S.S.S.R.*, Moskva, 1954.

ÉLASTICITÉ. — *Sur la propagation des ondes dans un milieu visco-élastique.* Note de M. **André Sentis**, transmise par M. Henri Villat.

Cette Note étudie certaines ondes susceptibles de se propager dans un milieu visco-élastique isotherme défini par sa masse spécifique $\rho$, ses coefficients de Lamé $\lambda$ et $\mu$, et son temps de réponse $\tau$.

Nous partirons des équations de Navier-Stokes généralisées ([1]) :

$$(\bar{\lambda}+\mu)\,\mathrm{grad\,div}\,\overline{\overline{\mathrm{D}}\rceil}+\mu\,\Delta\overline{\overline{\mathrm{D}}\rceil}-\rho\frac{\partial^2\mathrm{D}}{\partial t^2}=0 \tag{1}$$

dans lesquelles $(x, y, z, t)$ est le vecteur-déplacement, et $\overline{\rceil}$ représente l'opérateur $(1+\tau\,\partial/\partial t)$. Compte tenu de l'identité $\Delta\overline{\mathrm{D}}\equiv\mathrm{grad\,div}\,\overline{\mathrm{D}}-\mathrm{rot\,rot}\,\overline{\mathrm{D}}$ elles peuvent encore s'écrire

$$(\bar{\lambda}+2\mu)\,\mathrm{grad\,div}\,\overline{\overline{\mathrm{D}}\rceil}-\mu\,\mathrm{rot\,rot}\,\overline{\overline{\mathrm{D}}\rceil}-\rho\frac{\partial^2\overline{\mathrm{D}}}{\partial t^2}=0. \tag{2}$$

*Ondes planes.* — Le milieu est susceptible de transmettre des ondes planes si l'on peut trouver une solution qui ne soit fonction que d'une forme linéaire $\bar{\mathrm{D}}=\mathrm{D}(\alpha x+\beta y+\gamma z\pm ct)$, où $\alpha$, $\beta$, $\gamma$, sont les cosinus directeurs du plan de l'onde, et $c$ la célérité de celle-ci. Or, si l'on cherche une solution de la forme

$$\overline{\mathrm{D}}=\overline{\mathrm{D}}_0\exp\frac{\alpha x+\beta y+\gamma z\pm ct}{\pm c\mathrm{T}}+\overline{\mathrm{D}}_1\frac{\alpha x+\beta y+\gamma z\pm ct}{\pm c\mathrm{T}}+\overline{\mathrm{D}}_2.$$

où $\mathrm{D}_0$, $\bar{\mathrm{D}}_1$, $\mathrm{D}_2$ sont trois vecteurs fixes, et T un coefficient, réel ou non, on est conduit par substitution à la condition

$$\left(1+2\mu-\frac{\rho c^2}{1+\dfrac{\tau}{\mathrm{T}}}\right)\left(\mu-\frac{\rho c^2}{1+\dfrac{\tau}{\mathrm{T}}}\right)^2=0.$$

C'est l'équation aux célérités. La racine

$$c^2 = \frac{\mu}{\rho}\left(1 + \frac{\tau}{T}\right)$$

correspond, d'après (1), au cas où la dilatation cubique retardée reste nulle

$$\operatorname{div} \overline{\overline{D}}\Big] = 0.$$

On a alors une onde de distorsion.

De même, si le mouvement dépend d'un potentiel scalaire retardé

$$\operatorname{rot} \overline{\overline{D}}\Big] = 0,$$

(2) s'écrit

$$(\lambda + 2\mu)\,\Delta\,\overline{\overline{D}}\Big] - \rho\frac{\partial^2 D}{\partial t^2} = 0$$

et la racine

$$c^2 = \frac{\lambda + 2\mu}{\rho}\left(1 + \frac{\tau}{T}\right)$$

correspond à une onde irrotationnelle de dilatation. On remarque que la célérité dépend des conditions initiales du mouvement, car

$$\frac{1}{T} = \frac{\left(\dfrac{\partial D}{\partial t}\right)_0}{\overline{D}_0 + \overline{D}_1},$$

alors que la théorie de l'élasticité considère qu'elle en est indépendante. L'écart entre les deux conceptions doit être d'autant plus sensible que la vitesse initialement imprimée à la matière est plus grande. Ceci peut expliquer que les coefficients d'élasticité d'une matière mesurée par voie dynamique soient généralement plus élevés que ceux qu'on obtient par voie statique. En effet, dans le cas d'une mesure lente à la presse, les deux formules doivent coïncider. Mais si l'on mesure une célérité, on obtient

$$(\overline{\lambda} + 2\mu)\left(1 + \frac{\tau}{T}\right) \qquad \text{au lieu de} \quad \overline{\lambda} + 2\mu.$$

Du fait que les équations aux déformations et les équations d'ondes sont identiques, la célérité dépend également des contraintes aux limites. Ainsi, dans le cas du fluage :

$$u = u_0 \exp\left(-\frac{x}{cT} - \frac{t}{T}\right), \qquad v = 0, \qquad w = 0;$$

$$N = -\rho c \frac{u_0}{T} \exp\left(-\frac{x}{cT} - \frac{t}{T}\right) = \rho c \frac{\partial u}{\partial t},$$

on voit que

$$c = \frac{N_0}{\rho\left(\dfrac{\partial u}{\partial t}\right)_0}$$

croît comme la contrainte imposée. Les essais récents de matériaux semblent confirmer ce phénomène.

(1) A. Sentis, *Comptes rendus*, **241**, 1955, p. 729 et 1700.
(2) *Trans. Amer. Geophys. Unions*, **32**, n° 2.
(3) *Réunion Intern. des Lab. d'Essais et Recherches Mat. de Constr.*, 1953, p. 12, 40 et 107.
(4) *Ann. Inst. Techn. Bât. et T. P.*, **87-88** (suppl.), p. 374.

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Sur les corrélations triples en trois points en turbulence homogène.* Note de M. **Antoine Craya**, transmise par M. Henri Villat.

Une expression du transformé de Fourier du tenseur des corrélations triples en trois points est formée pour le cas général de la turbulence homogène ; il est montré que celle-ci ne fait intervenir que quatre scalaires indépendants, c'est-à-dire seulement deux de plus que dans le cas de l'isotropie.

Le tenseur des corrélations triples en trois points $R_{ijk}$ et son transformé de Fourier $\Phi_{ijk}$ ;

$$R_{ijk}(\vec{r},\vec{r}') = \overline{u_i(\vec{x})u_j(\vec{x}+\vec{r})u_k(\vec{x}+\vec{r}')}$$

$$\Phi_{ijk}(\vec{k},\vec{k}') = \frac{i}{(2\pi)^6}\int R_{ijk}(\vec{r},\vec{r}')\,e^{-i(\vec{k}.\vec{r}+\vec{k}'.\vec{r}')}\,d\vec{r}\,d\vec{r}'$$

ont été introduits systématiquement dans un important travail de I. Proudman et W. H. Reid (1).

Nous rappelons les propriétés de $\Phi_{ijk}$ :

$$(1)\qquad \Phi_{ijk}(\vec{k},\vec{k}') = \Phi_{ikj}(\vec{k}',\vec{k}),$$

$$(2)\qquad \Phi_{ijk}(\vec{k},\vec{k}') = \Phi_{jki}(\vec{k}',\vec{k}'') = \Phi_{kij}(\vec{k}'',\vec{k}),$$

$$(3)\qquad \Phi_{ijk}(-\vec{k},-\vec{k}') = -\Phi^{*}_{ijk}(\vec{k},\vec{k}'),$$

où (1) résulte de la définition de $R_{ijk}$, (2) traduit l'homogénéité et (3) exprime que $R_{ijk}$ est réel; les vecteurs $\vec{k}$, $\vec{k}'$ et $\vec{k}''$ sont reliés par

$$\vec{k}+\vec{k}'+\vec{k}''=0.$$

A partir de ce point Proudman et Reid montrent que si la turbulence est isotrope les composantes indépendantes de $\Phi_{ijk}$ sont réduites à 14 et que l'incompressibilité les ramène ensuite à deux. Notre propos est de considérer le cas général d'un fluide incompressible et de montrer que $\Phi_{ijk}$ s'exprime à l'aide seulement de quatre scalaires indépendants ce qui ouvre quelques possibilités à la théorie dans le cas, important en pratique, de la turbulence anisotrope.

Nous appelons $\vec{\alpha}$, $\vec{\alpha}'$, $\vec{\alpha}''$ les vecteurs unités dirigés respectivement suivant $\vec{k}$, $\vec{k}'$ et $\vec{k}''$; nous introduisons aussi dans le plan $\vec{k}$, $\vec{k}'$, $\vec{k}''$ les vecteurs unités $\vec{\beta}$, $\vec{\beta}'$, $\vec{\beta}''$ normaux respectivement à $\vec{k}$, $\vec{k}'$, $\vec{k}''$ et dans le sens qui va de $\vec{k}$ à $\vec{k}'$ et $\vec{k}''$; le vecteur unité suivant la normale directe au plan ainsi orienté est désigné par $\vec{\gamma}$. Nous avons ainsi défini trois trièdres trirectangles $\vec{\alpha}''\vec{\beta}''\gamma$, $\vec{\alpha}\vec{\beta}\vec{\gamma}$ et $\vec{\alpha}'\vec{\beta}'\gamma$.

Nous rappelons que l'incompressibilité impose à $\Phi_{ijk}$ les conditions suivantes :

$$\alpha''_i\Phi_{ijk}=0, \qquad \alpha_j\Phi_{ijk}=0. \qquad \alpha'_k\Phi_{ijk}=0.$$

Le tenseur $\Phi_{ijk}$ peut d'abord être écrit sous la forme

$$\Phi_{ijk}=P_{jk}\alpha''_i+Q_{jk}\beta''_i+R_{jk}\gamma_i,$$

où

$$P_{jk}=\alpha''_l\Phi_{ljk}, \qquad Q_{jk}=\beta''_l\Phi_{ljk}, \qquad R_{jk}=\gamma_l\Phi_{ljk}$$

et $P_{jk}$ est nul en vertu de la première condition d'incompressibilité. On décompose ensuite $Q_{jk}$ et $R_{jk}$ chacun sous la forme

$$Q_{jk}=L_k\alpha_j+M_k\beta_j+N_k\gamma_j$$

et l'on montre comme conséquence de la deuxième condition d'incompressibilité que les coefficients de $\alpha_j$ sont nuls. Pareillement enfin on introduit les composantes de chacun des vecteurs M et N.

$$M_k=A\alpha'_k+B\beta'_k+C\gamma_k$$

et la troisième condition d'incompressibilité annule les coefficients de $\alpha'_k$.

Le tenseur $\Phi_{ijk}$ apparaît en définitive comme une somme de huit termes

$$(4) \qquad \begin{aligned}\Phi_{ijk}=&\Gamma\beta''_i\beta_j\beta'_k+\Psi\beta''_i\beta_j\gamma_k+\Psi'\beta''_i\gamma_j\beta'_k+\Psi''\gamma_i\beta_j\beta'_k+\Theta\gamma_i\gamma_j\beta'_k\\&+\Theta'\gamma_i\beta_j\gamma_k+\Theta''\beta''_i\gamma_j\gamma_k+\Omega\gamma_i\gamma_j\gamma_k\end{aligned}$$

où les coefficients sont des fonctions de $\vec{k}$ et de $\vec{k}'$.

Considérant ensuite les relations cycliques (2) on montre sans difficulté que

$$\Psi'(\vec{k},\vec{k}')=\Psi(\vec{k}'',\vec{k}), \qquad \Psi''(\vec{k},\vec{k}')=\Psi(\vec{k}',\vec{k}''),$$
$$\Omega'(\vec{k},\vec{k}')=\Theta(\vec{k}'',\vec{k}), \qquad \Theta''(\vec{k},\vec{k}')=\Theta(\vec{k}',\vec{k}'').$$

de sorte qu'il ne subsiste que quatre scalaires indépendants $\Gamma$ et $\Theta$, $\Psi$ et $\Omega$ qui obéissent aux conditions ci-après.

En vertu d'abord des relations (1) et (2) :

$$\Psi(\vec{k}'',\vec{k}')=\Psi(\vec{k},\vec{k}'). \qquad \Theta(\vec{k}'',\vec{k}')=\Theta(\vec{k},\vec{k}')$$
$$\Gamma(\vec{k},\vec{k}')=\Gamma(\vec{k}',\vec{k}'')=\Gamma(\vec{k}'',\vec{k})=\Gamma(\vec{k}',\vec{k}),$$
$$\Omega(\vec{k},\vec{k}')=\Omega(\vec{k}',\vec{k}'')=\Omega(\vec{k}'',\vec{k})=\Omega(\vec{k}',\vec{k}).$$

Comme conséquence ensuite de la relation (3),

$$\Gamma(-\vec{k}, -\vec{k}') = \Gamma^*(\vec{k}, \vec{k}'), \qquad \Theta(-\vec{k}, -\vec{k}') = \Theta^*(\vec{k}, \vec{k}'),$$
$$\Psi(-\vec{k}, -\vec{k}') = -\Psi^*(\vec{k}, \vec{k}'), \qquad \Omega(-\vec{k}, -\vec{k}') = -\Omega^*(\vec{k}, \vec{k}').$$

Le cas particulier de la turbulence isotrope peut être obtenu par exemple en comparant l'expression générale ci-dessus à la forme connue imposée *a priori* à un tenseur isotrope; on trouve que $\Psi$ et $\Omega$ sont alors nuls et naturellement que $\Gamma$ et $\Theta$ sont fonction des seules longueurs $k k' k''$.

L'ensemble des propriétés qui précèdent est à rapprocher de celles démontrées par Kampé de Fériet pour le tenseur $\Phi_{ij}$ de corrélations doubles; il apparaît que $\Phi_{ijk}$ est l'outil le plus adéquat pour cette extension alors que le tenseur $\Psi_{ijk}$ relatif aux corrélations triples en deux points fait intervenir douze scalaires.

La forme canonique (4) se révèle commode dans les applications, dont il sera rendu compte par la suite, en raison des relations d'orthogonalité des vecteurs qui y interviennent.

(1) *Phil. Trans. Royal Soc.* A, 247, 1954, p. 163-189.

HYDRAULIQUE. — *Sur la stabilité des systèmes de chambres d'équilibre.* Note (*) de M. **Charles Jaeger**, transmise par M. Léopold Escande.

Nous désignons par systèmes de chambres d'équilibre le cas de deux ou plusieurs chambres placées en série le long du même tunnel de mise en charge ou branchées sur le tunnel de décharge.

Le cas le plus important est celui, où les deux chambres d'équilibre sont de part et d'autre des turbines, l'une à l'amont, l'autre à l'aval. Lorsque la turbine est du type à réaction, on peut avoir à faire face à des difficultés de réglage.

Les équations fondamentales qui régissent les oscillations du plan d'eau dans les deux chambres ont été données par divers auteurs (1). Soient $s_1$ et $s_2$ les oscillations et $t$ le temps exprimés soit en valeurs absolues, soit en valeurs relatives. On prouve que l'on doit avoir

(1) $$\frac{d^2 s_1}{dt^2} + a_1 \frac{ds_1}{dt} + b_1 s_1 = A_1 \frac{ds_2}{dt} + B_2 s_2,$$

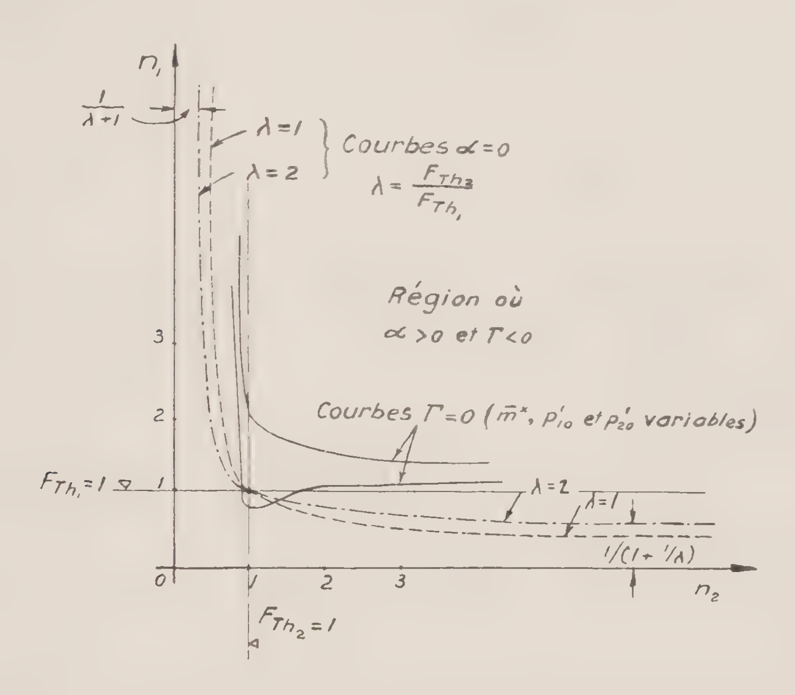
(2) $$\frac{d^2 s_2}{dt^2} + a_2 \frac{ds_2}{dt} + b_2 s_2 = A_2 \frac{ds_1}{dt} + B_1 s_1.$$

Pour de petites oscillations, les coefficients $a_1$, $a_2$, $b_1$, $b_2$, $A_1$, $A_2$, $B_1$, $B_2$ sont constants.

Les équations (1) et (2) peuvent être réduites à une équation différentielle linéaire du quatrième ordre dont l'équation associée prend la forme

$$p^4 + \alpha_1 p^3 + \alpha_2 p^2 + \alpha_3 p + \alpha_4 = 0.$$

Les coefficients constantes $\alpha_1$, $\alpha_2$, $\alpha_3$, $\alpha_4$ dépendent des coefficients $a_1$, $a_2$, $b_1$, $b_2$, $A_1$, $A_2$, $B_1$ et $B_2$. Les oscillations sont amorties lorsque les conditions $\alpha_1 > 0$, $\alpha_2 > 0$, $\alpha_3 > 0$, $\alpha_4 > 0$ et $\Gamma = \alpha_3^2 - \alpha_1(\alpha_2\alpha_3 - \alpha_1\alpha_4) < 0$ sont satisfaites simultanément.




Le problème comporte dix variables indépendantes et semble donc, à première vue, échapper à une analyse générale. Par contre les équations se simplifient et s'ordonnent convenablement en introduisant comme valeurs de référence les « sections de Thoma » (²) qui peuvent être calculées au départ du problème

$$E_{Th_1} = \frac{1}{2g}\left(\frac{Q_0}{f_1}\right)^2 \frac{L_1 f_1}{H_0 P_{10}} \qquad \text{et} \qquad F_{Th_2} = \frac{1}{2g}\left(\frac{Q_0}{f_2}\right)^2 \frac{L_2 f_2}{H_0 P_{20}}$$

et, en définissant les sections réelles comme suit (³) :

$$F_1 = n_1 F_{Th_1}, \qquad F_2 = n_2 F_{Th_2}.$$

On montre alors que les coefficients $\alpha_1$, $\alpha_2$, $\alpha_3$ et $\alpha_4$ dépendent uniquement de $n_1$ et $n_2$ et des trois paramètres

$$p'_{10} = \frac{P_{10}}{Z'_{*_1}}, \qquad p'_{20} = \frac{P_{20}}{Z'_{*_2}} \qquad \text{et} \qquad \overline{m}^* = \frac{T'_2}{T'_1},$$

où

$$Z'_{*_1} = W_{10}\sqrt{\frac{L_1}{g}\frac{f_1}{F_{Th_1}}}, \qquad Z'_{*_2} = W_{20}\sqrt{\frac{L_2}{g}\frac{f_2}{F_{Th_2}}},$$

$$T'_1 = 2\pi\sqrt{\frac{L_1}{g}\frac{F_{Th_1}}{f_1}}. \qquad T'_2 = 2\pi\sqrt{\frac{L_1}{g}\frac{F_{Th_2}}{f_2}}.$$

Prenons alors $F_{Th_1}$ et $F_{Th_2}$ comme unités. Il est aisé de tracer des diagrammes analogues à la figure 1, où $n_2$ est choisi comme abscisse et $n_1$ comme ordonnée. Les courbes $\alpha_1 = 0$ et $\Gamma = 0$ ont alors la forme des courbes indiquées sur le diagramme de la figure 1. Elles délimitent les régions, où l'on a simultanément $\alpha_1 > 0$ et $\Gamma < 0$. Comme il ne reste que trois paramètres il suffit d'examiner 8 ou 12 courbes qui décrivent l'ensemble des cas possibles en pratique. Nous avons choisi

$$0,2 \leq \overline{m}^\star \leq 5, \qquad p'_{10} = 0,1 \text{ à } 0,3, \qquad p'_{20} = 0,1 \text{ à } 0,3.$$

On montre que les valeurs $n$ convenables restent comprises entre 0,95 et 2.

(*) Séance du 21 janvier 1957.

(1) Ch. Jaeger, *Schweizerische Bauzeitung*, 122, nos 21 à 26, 1943, équ. (34) et (35); L. Escande et R. Huron, *La Houille blanche*, octobre 1953, p. 647-654, équ. (7).

(2) Tous les symboles ont ici la signification que leur donnent Calame, Gaden et Escande dans leurs travaux classiques.

(3) La méthode esquissée ici a été développée pour la première fois dans notre Ouvrage : *Hydraulique Technique*, Dunod, Paris, 1954, p. 253-255.

ASTRONOMIE PHYSIQUE. — *Spectrophotométrie des taches solaires. Nouvelle identification de* MgH. Note de M. **Georges Laborde**, présentée par M. André Danjon.

Le but général du travail est la comparaison quantitative des intensités des bandes moléculaires dans la tache et la photosphère en vue de déterminer la température et la pression dans la tache. On se borne ici, dans le domaine spectral 5 040-5 240 Å, à l'identification de la bande 5 211 Å de MgH.

*Observations effectuées.* — Les spectres ont été pris le 10 octobre 1956 au spectrographe de 9 m de l'Observatoire de Meudon, dans le 5e ordre, avec une dispersion de 0,246 Å/mm. La tache utilisée, de coordonnées 33° E et 27° N, a une aire de l'ordre de $600 . 10^{-6}$.

Dans une première série de spectres couvrant le domaine considéré, j'ai utilisé les plaques « Kodak II.J ». Or ces plaques ont un grain gênant pour l'étude des raies faibles, et certaines raies de MgH bien visibles dans la tache, deviennent difficilement décelables dans la photosphère où elles ont une intensité sensiblement plus faible. Pour diminuer cet effet du grain j'ai repris des spectres de la photosphère seule, sur film « Kodak Microfile », les temps de poses sont alors plus grands qu'avec les plaques « II.J » (de l'ordre de 10 s au lieu de 1 s) mais cela ne présente pas d'inconvénient, puisqu'aucun problème de guidage ne se pose sur la photosphère. Le film « Microfile » présente en outre l'avantage d'être plus contrasté, ce qui pour l'étude des raies faibles est une circonstance favorable.

L'étalonnage est réalisé à l'aide d'un coin photométrique placé près de la fente d'entrée du spectrographe. Ce coin, en réalité double, produit un affaiblissement de la photosphère de part et d'autre de la tache quand celle-ci est amenée à une hauteur convenable sur la fente d'entrée; il permet ainsi d'obtenir des spectres sur lesquels la tache et la photosphère sont toutes les deux correctement posées.

Les microphotogrammes ont été effectués au microphotomètre de « Moll ». Les enregistrements de la tache et de la photosphère sont disposés l'un au-dessus de l'autre, ce qui facilite leur comparaison pour chaque longueur d'onde.

*Résultats.* — *a.* T. Tanaka, S. Nagasawa et K. Saitō ont déjà montré la présence de MgH dans le spectre des taches ([1]). Leurs spectres avaient une dispersion de 0,38-0,42 Å/mm, c'est-à-dire plus faible que la nôtre : le présent travail, effectué dans des conditions meilleures, confirme en premier lieu cette identification.

*b.* J'ai essayé, en outre, d'établir l'existence de la bande de MgH dans le spectre de la photosphère. Sur 186 raies étudiées, la présence de 141 raies peut être considérée comme sûre; les 45 autres sont douteuses soit parce qu'elles ont une intensité trop faible, soit parce qu'elles coïncident, à la précision des mesures près, avec d'autres raies connues, ou dont le comportement dans la tache et la photosphère est tel qu'il n'est pas possible de les considérer comme des raies moléculaires. La comparaison de la raie, dans la tache et dans la photosphère, constitue en effet un critère souvent utilisé, ainsi d'ailleurs que la considération des intensités relatives prévues en fonction du nombre quantique J.

Les longueurs d'ondes de la bande de MgH utilisées sont celles de W. W. Watson et P. Rudnick ([2]). Dans mes mesures, l'écart en longueur d'onde entre la raie prévue et la raie identifiée est toujours inférieur à 0,04 Å.

Je pense qu'il est possible de conclure à l'existence de MgH dans la photosphère. Tanaka, Nagasawa et Saitō estiment les intensités des raies dans la tache à des valeurs comprises entre — 1 et — 3 dans l'échelle de Rowland. Dans la photosphère les raies ont une intensité évidemment beaucoup plus faible, les plus fortes étant de l'ordre de — 3 et leur identification est rendue de ce fait plus délicate.

Il faut indiquer que Harold D. Babcock avait déjà signalé comme certaine l'existence de MgH dans le spectre du disque solaire ([3]).

*c.* Il a été possible enfin de choisir une vingtaine de raies, suffisamment intenses et isolées, pour être mesurées à la fois dans la tache et la photosphère. Les résultats fournis par ces mesures feront l'objet de publications ultérieures.

(1) *Proc. Phys. Math. Soc. Japan*, **21**, 1939, p. 431.
(2) *Phys. Rev.*, **29**, 1927, p. 413.
(3) *Astrophys. J.*, **102**, 1945, p. 154.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Analogies gyroscopiques pour accélérateurs circulaires.* Note de M. **Francis Fer**, présentée par M. Louis de Broglie.

La recherche du rendement et de la meilleure focalisation dans les accélérateurs circulaires pose, dans le calcul des trajectoires, des problèmes théoriques de résolution d'autant plus difficiles que la précision requise est plus grande; de cette difficulté découle l'intérêt d'images analogiques aussi exactes que possible.

Le mouvement plan d'une particule de masse $m$, de charge $e$, dans un champ magnétique de révolution $\mathrm{H}(\rho)$ fonction du rayon vecteur $\rho$, est donné par les équations (I en coordonnées polaires, II en coordonnées cartésiennes) :

$$(\mathrm{I})\qquad \begin{cases} \rho'' - \rho\alpha'^2 = \dfrac{e}{m}\mathrm{H}\rho\alpha', \\ 2\rho'\alpha' + \rho\alpha'' = -\dfrac{e}{m}\mathrm{H}\rho'; \end{cases}$$

$$(\mathrm{II})\qquad \begin{cases} x'' = \dfrac{e}{m}\mathrm{H}y'; \\ y'' = -\dfrac{e}{m}\mathrm{H}x', \end{cases}$$

les accents figurant la dérivation par rapport au temps $t$.

Les seconds membres de ces équations (force perpendiculaire à la vitesse) rappellent des termes qui figurent dans les équations du gyroscope. En effet, soient $\mathrm{O}xyz$ les axes principaux d'inertie d'une toupie tournant autour du point O, OXYZ les axes fixes, OX′Y′ les axes intermédiaires situés dans le plan $\mathrm{O}xy$ et tels que OX′ soit dans le plan OXY. En désignant par A, A, C les moments principaux d'inertie de la toupie, par $\theta = \mathrm{OZ}, \mathrm{O}z$, $\psi = \mathrm{OX}, \mathrm{OX}'$, et $\varphi$ (rotation propre) les angles d'Euler, par $r$ la projection de la rotation totale sur $\mathrm{O}z$, le théorème du moment cinétique projeté sur les axes OX′Y′Z donne les équations

$$(\mathrm{III})\qquad \begin{cases} \mathrm{A}(\theta'' - \sin\theta\cos\theta\,\psi'^2) = -\mathrm{C}r\psi'\sin\theta + \mathrm{L}, \\ \mathrm{A}(2\cos\theta\,\theta'\psi' + \sin\theta\psi'') = \mathrm{C}r\theta' + \mathrm{M}, \\ \mathrm{C}r' = \mathrm{N}, \end{cases}$$

LMN étant les projections sur $\mathrm{OX'Y'}z$ du couple appliqué.

Pour $\mathrm{L} = \mathrm{M} = 0$, et si le mouvement du gyroscope est limité à des angles $\theta$ petits, les équations en $\theta$, $\psi$ du gyroscope sont identiques au système (I) si l'on identifie $\theta$ à $\rho$, $\psi$ à $\alpha$, et $e\mathrm{H}/m$ à $-\mathrm{C}r/\mathrm{A}$. *Le mouvement de l'extrémité supé-*

*rieure du gyroscope est identique à celui d'une particule dans un champ magnétique* H, *pourvu qu'on prenne* $Cr/A = -eH/m$.

On sait d'autre part ([1]) que les termes de couplage gyroscopiques (force perpendiculaire à la vitesse) se retrouvent dans des dispositifs électromécaniques (galvanomètre, haut-parleur). Si $\Phi$ désigne le flux magnétique à travers un circuit de coordonnée $q$, de coefficient d'inertie I, de self L, parcouru par un courant d'intensité $i = Q'$ (Q quantité d'électricité), les deux équations, mécanique et électrique, de ce système s'écrivent

$$\text{(IV)} \qquad \left\{ \begin{aligned} I q'' &= \frac{\partial \Phi}{\partial q} Q', \\ LQ'' &= -\frac{\partial \Phi}{\partial q} q'. \end{aligned} \right.$$

L'identification se fait avec le système (II) en prenant $\partial\Phi/\partial q$ proportionnel à $eH/m$.

La précision utile de l'analogie peut être accrue si l'on tient compte de la remarque suivante : il n'est pas nécessaire que le mouvement analogique reproduise la trajectoire complète de la particule du centre de l'aimant à la périphérie, mais seulement telle ou telle partie de la trajectoire qui est enfermée dans une couronne de rayons $\rho_1$ et $\rho_2$ (l'étude par couronnes successives est d'ailleurs celle qui s'accorde le mieux avec l'emploi d'équations non relativistes). Cela revient à réaliser l'analogue du mouvement relatif de la particule par rapport à un mouvement circulaire uniforme de rayon $\rho_0$ et de fréquence $\omega = -(e/m) H(\rho_0)$. En désignant par $x_0 = \rho_0 \cos \omega t$, $y_0 = \rho_0 \sin \omega t$ ce mouvement de référence, les équations (II), par exemple, s'écrivent :

$$(x - x_0)'' = \frac{e}{m} H (y - y_0)' + \frac{e}{m} (H - H_0) y'_0,$$

$$(y - y_0)'' = -\frac{e}{m} H (x - x_0)' - \frac{e}{m} (H - H_0) x'_0$$

et les analogues du type (IV) s'obtiendront en ajoutant au second membre des forces connues dépendant du temps et de $(x - x_0)$, $(y - y_0)$. Le même procédé est applicable aux systèmes (I) et (III). Dans tous les cas le mouvement relatif est observé à une échelle plus grande que ne pourrait l'être le mouvement global.

Le principe d'analogie du mouvement plan ainsi posé, il est ensuite possible d'introduire le mouvement vertical des particules. Dans l'accélérateur, ce mouvement est caractérisé, par exemple pour le système (I), par une équation en $z$ (cote) : $z'' = -(e/m) h \rho \alpha'$, $h(\rho, z)$ étant le champ radial, et par l'addition du terme $(e/m) hz'$ au second membre de la deuxième équation (I). Analogiquement, cela revient à coupler le gyroscope avec un dispositif oscillant sur la coordonnée $z$ (par exemple un circuit électrique avec self); ce couplage

s'obtiendra en exerçant sur le gyroscope un couple $M = A(e/m)hz'$, et sur le circuit un potentiel $-(e/m)h(\theta, z)\theta\psi'$.

Enfin il est possible de réaliser l'analogue du champ électrique accélérateur de particules en appliquant, dans le cas du gyroscope des couples L et M connus, dans le cas des analogues électromécaniques une force et un potentiel connus.

On peut donc étudier le mouvement d'une particule dans un accélérateur circulaire en suivant le mouvement d'un gyroscope ou d'un dispositif électromécanique. Les difficultés techniques n'apparaissent pas impossibles à surmonter. La principale est la commande de la rotation $r$ en fonction de $\theta$, $\psi$ dans le gyroscope, de $\partial\Phi/\partial q$ en fonction de $q$, Q dans le dispositif électromécanique; l'utilisation du relais par lampes doit permettre d'y arriver. Des relais du même genre doivent permettre de compenser les frottements, en particulier électriques, qui existent dans les analogues sans exister dans l'accélérateur. Enfin la haute fréquence des oscillations dans l'accélérateur peut être réduite à volonté par une échelle convenable des temps.

(1) *Voir* Y. Rocard, *Dynamique générale des vibrations*.

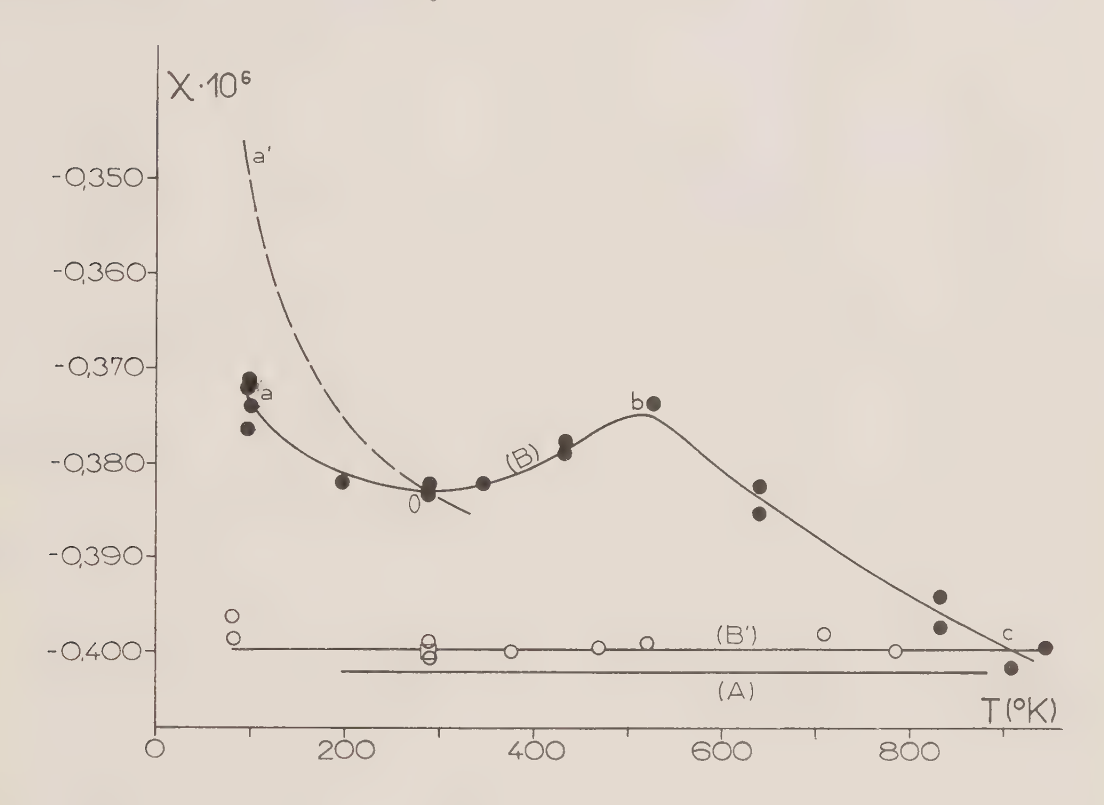
MAGNÉTISME. — *Effet magnétochromatique induit par des neutrons thermiques dans un quartz fondu, magnétiquement pur*. Note (*) de M. **Nicolas Perakis**, transmise par M. Gabriel Foëx.

Un effet magnétique complexe doublé d'un effet de couleur a été observé dans de la silice fondue magnétiquement pure après irradiation prolongée par des neutrons thermiques. L'effet magnétochromatique a entièrement disparu par chauffage au-dessus de 600° C.

1. Sensiblement de mêmes dimensions, cylindriques et pleines, les ampoules A et B utilisées provenaient du même tube de silice fondue magnétiquement pure, leurs masses étant respectivement 1,0656 et 1,0167 g. Voici leurs susceptibilités à 16° C, dans l'air : $10^6.\chi_A = -0,4095 \pm 0,0045$ et $10^6.\chi_B = -0,407 \pm 0,005$. Chacune de ces deux valeurs est la moyenne de quatre valeurs obtenues dans quatre champs différents compris entre 7 700 et 3 200 Oe. Indépendante du champ, la susceptibilité du quartz utilisé l'était aussi de la température, celle de l'ampoule « témoin » A étant représentée, entre 196 et 880° K, par la droite (A) de la figure : $10^6.\chi = -0,402 \pm 0,002$. Mesurés (1) pour plus de précision, dans les champs les plus forts, les $\chi$ du graphique sont corrigés de l'influence de l'air (2), négligeable au-dessus de 150° C. Le symbole □ y figure la susceptibilité à la température ambiante de l'ampoule B : $\chi_0 = -0,400.10^{-6}$.

2. Vierge de tout traitement thermique, l'ampoule B a été irradiée, au

Laboratoire de Chimie nucléaire de Strasbourg, par des neutrons de faible énergie, de l'ordre de $(3/2)kT$, émis par le mélange (0,2125 g Ra + Be) placé au centre d'un bloc de paraffine de 30 cm d'épaisseur. L'irradiation a duré du 25 octobre 1955 au 12 avril 1956.




Sans présenter de radioactivité appréciable, colorée en violet foncé, l'ampoule irradiée était devenue sensiblement moins diamagnétique, sa susceptibilité passant de $-0,400.10^{-6}$ à $-0,383.10^{-6}$. La différence $\chi_i^{290^\circ K} = +0,017.10^{-6}$ mesure la susceptibilité à la température ordinaire de la phase magnétique induite, très stable à la température ordinaire et au-dessous. En fait, bien que l'ampoule irradiée eût fait l'objet d'une étude cryomagnétique, sa couleur et la différence $\chi_i^{290^\circ K}$ n'avaient pas varié du 12 avril au 20 mai 1956, date à laquelle elle a été chauffée.

3. L'étude cryomagnétique de l'ampoule irradiée avait déjà révélé la nature complexe du magnétisme que les neutrons thermiques y avaient induit. Si le diamagnétisme de l'ampoule décroît avec la température, suivant le tronçon O$a$ de la courbe (B) entre 290 et 90°K, il décroît moins vite que ne l'indique la relation $\chi = \chi_0 + CT^{-1}$ ($C = 0,017.10^{-6}.290^\circ K = 4,9.10^{-6}$ et $\chi_0 = -0,400.10^{-6}$), représentée dans le même intervalle de température par le tronçon de courbe O$a'$. Il s'agit donc d'un magnétisme en grande partie invariable aux basses températures, contrairement à ce qu'on pouvait attendre après l'essai de

D. K. Stevens [3]. Comme J. D. Mc Clelland et J. J. Donogue [4], Stevens a observé une nette diminution de diamagnétisme dans un cristal de quartz irradié, et coloré, par des neutrons rapides, diminution identifiée, entre 90 et 300°K, dans sa totalité — quantitativement, semble-t-il — avec un paramagnétisme de Curie. Toutefois, le comportement de cet effet magnétochromatique n'a pas été déterminé au-dessus de 300°K.

Le tronçon *obc* de la courbe, obtenu par *températures croissantes*, traduit l'évolution du diamagnétisme apparent de l'ampoule irradiée entre 290 et 950° K. La susceptibilité croît d'abord, devenant maximum vers 500° K, pour décroître ensuite jusqu'à la valeur initiale $\chi_0 = -0,400.10^{-6}$, atteinte vers 920° K, qu'elle conserve après retour de l'ampoule à la température ambiante. En recouvrant, au-dessus de 600° C, la susceptibilité qu'elle avait avant d'être irradiée, l'ampoule s'est complètement *décolorée*; elle ne contient plus de magnétisme induit, comme le montre bien l'étude thermomagnétique détaillée (81 — 945° K) que représente la droite (B') du graphique.

Décoloration et dissipation totale de l'aimantation à haute température ont été aussi observées dans un quartz fondu de provenance différente irradié par des neutrons émis par le mélange (0,2125 g Ra + Be) retiré de son bloc de paraffine.

4. La forme de la courbe (B) est conditionnée par la variation thermique du magnétisme induit et sa disparition au-dessus d'une température donnée. Si, comme c'est vraisemblable, cette température était celle du maximum de susceptibilité, le tronçon *bc* traduirait la dissipation progressive de l'effet magnétique, le reste de la courbe sa variation thermique. L'allure de la courbe pourrait alors trouver une explication dans la formation et la destruction, par capture et recombinaison d'électrons, de centres paramagnétiques couplés. Si cet échange d'électrons avait lieu entre deux ions $Si^{4+}$ et un ion $O^{2-}$, le tronçon *oa* pourrait traduire la variation du paramagnétisme normal de l'oxygène ($\chi_M = 099,3T^{-1}$) et le tronçon *ob*, avec cette variation, la croissance du paramagnétisme anormal de la paire $Si^{3+} - Si^{3+}$ entre deux états, un singulet non magnétique (basses températures), avec les spins ($S = 1/2$) antiparallèles, et un triplet paramagnétique; le tronçon *bc* exprimerait alors le retour progressif à l'état initial par dissociation thermique des paires suivie de recombinaison électronique : $Si^{3+} - Si^{3+}, O, 3O^{2-} \rightarrow 2SiO_2$.

5. Observé par divers expérimentateurs, l'effet magnétique induit par les neutrons dans le quartz serait plutôt complexe. D'autant plus prononcé, pour une quantité d'énergie donnée, que le quartz est plus diamagnétique, il serait nettement plus grand, pour un même état diamagnétique, dans le cristal que dans la substance amorphe [2]. L'effet magnétique semble être toujours doublé d'un effet de couleur, l'effet total, très stable à la température ordinaire, disparaissant entièrement à haute température. Il serait difficile d'attribuer cet effet à des impuretés chimiques.

(*) Séance du 21 janvier 1957.

(1) Au moyen du pendule de translation, les températures étant repérées à l'aide de couples étalonnés magnétiquement.

(2) Déterminée en opérant successivement dans l'air et l'hydrogène.

(3) *Phys. Rev.*, 98, 1955, p. 1541.

(4) *J. Applied Phys.*, 24, 1953, p. 963.

OPTIQUE. — *Le pouvoir réflecteur depuis le visible jusque dans l'ultraviolet lointain des dépôts de sélénium obtenus par évaporation sous vide.* Note de M^lle **Sonja Kandare**, présentée par M. Eugène Darmois.

On étudie le pouvoir réflecteur dans la région spectrale 1100-6300 Å de couches de sélénium obtenues par évaporation sous vide. Les propriétés des deux formes du sélénium, amorphe et hexagonal, sont tout à fait différentes dans l'ultraviolet lointain. Un essai d'interprétation des discontinuités dans le cas du sélénium hexagonal, est tenté.

Le pouvoir réflecteur des éléments intermédiaires entre les métaux et les métalloïdes n'a pas encore fait l'objet d'une étude systématique dans l'ultraviolet lointain. Nous donnons ici les résultats de mesures effectuées sur le sélénium pour lequel aucune donnée n'existe, à notre connaissance, dans cette région spectrale.

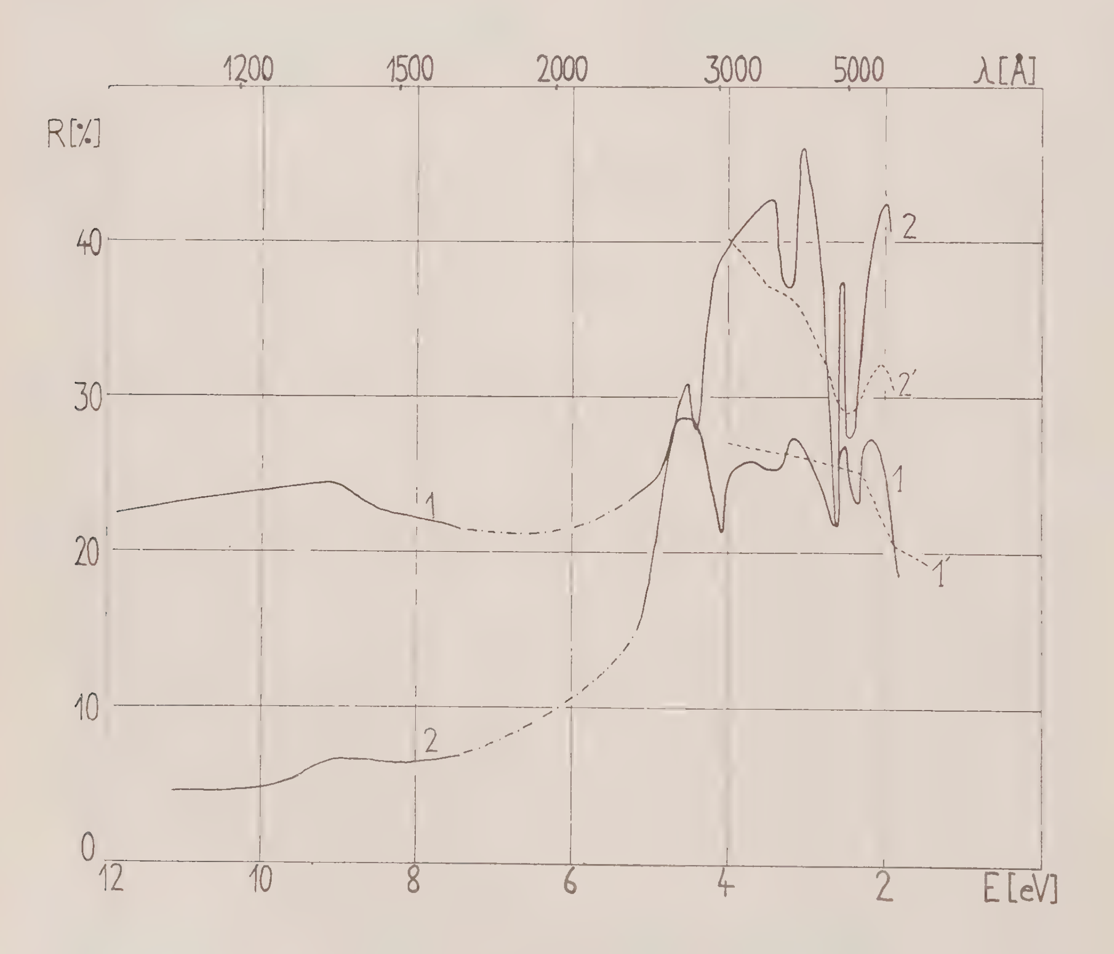
Le pouvoir réflecteur du sélénium massif a été étudié par J. Stuke (1) dans le visible et l'ultraviolet moyen et cet auteur trouve des résultats nettement différents pour les deux formes sous lesquelles se présente le sélénium (amorphe et hexagonal).

Nous avons préparé les couches étudiées, par évaporation sous vide, en utilisant un ruban de tantale, qui à la température d'évaporation relativement basse (le point de fusion du sélénium est à 220° C), ne subit aucune attaque. Les couches préparées par évaporation sont toujours amorphes, et de couleur rouge orangé. Pour obtenir des couches cristallisées nous avons utilisé la technique décrite par M. P. Givens (2). On évapore tout d'abord sur le support une couche mince (une centaine d'Angströms) de tellure, qui cristallise dans le même système que le sélénium, les constantes du réseau étant de plus très voisines. Ou évapore ensuite la couche de sélénium et la cristallisation de cette dernière s'effectue par chauffage d'une heure à 85° C environ.

Nous avons obtenu des résultats sensiblement identiques en chauffant les couches dans le vide, dans l'air, ou dans l'argon, et nous n'avons pas pu mettre en évidence un effet systématique suivant le gaz utilisé. En particulier il semble difficile d'attribuer à la formation d'un oxyde le vieillissement des couches avec diminution du pouvoir réflecteur, que nous observons pour le sélénium, comme pour beaucoup d'autres éléments; en effet les pouvoirs réflecteurs sont

à peu près les mêmes pour des couches fraîches immédiatement après le traitement par chauffage sous vide, ou par chauffage dans l'air. La couche cristallisée a les propriétés du sélénium métallique : aspect, résistivité électrique, solubilité dans le sulfure de carbone. La plupart des couches que nous avons étudiées ont été évaporées sur des supports de pyrex, et leur épaisseur était de l'ordre de 3 000 à 5 000 Å.

Les mesures de pouvoir réflecteur ont été effectuées sous une incidence de 18° à l'aide de l'appareillage déjà utilisé pour l'étude des couches minces de silicium (³). La reproductibilité des résultats dans l'ultraviolet lointain est de l'ordre de ± 5 % en valeur relative pour les couches amorphes et de ± 10 % pour les couches cristallisées, pour lesquelles le pouvoir réflecteur est plus faible et par conséquent les mesures moins précises.




La figure ci-dessus représente, dans l'échelle des énergies, les résultats que nous avons obtenus dans l'ensemble de la région spectrale comprise entre 1180 et 6300 Å, la courbe 1 correspondant au sélénium amorphe et la courbe 2 à la forme cristallisée; en pointillé nous avons également reproduit les résultats

publiés par Stuke pour le sélénium massif (respectivement courbes 1′ et 2′). Les différences d'intensité et de définition entre les pouvoirs réflecteurs que nous avons obtenus et ceux de cet auteur peuvent être expliquées par la technique, différente de la nôtre, qu'il utilise pour la préparation des couches, en particulier en ce qui concerne la température de cristallisation.

Dans l'ultraviolet lointain le pouvoir réflecteur du sélénium amorphe atteint 23 %, alors qu'on ne dépasse guère 6 à 7 % pour la forme cristallisée. Par contre à partir de 1 500 Å et vers des grandes longueurs d'ondes, le sélénium cristallisé à un meilleur pouvoir réflecteur que le sélénium amorphe.

Les variations du pouvoir réflecteur entre 5 et 2 eV peuvent être interprétées qualitativement à partir des données énergétiques connues pour le sélénium, en admettant que la théorie de la réflexion métallique peut être appliquée dans ce cas. La première discontinuité (maximum à 2 eV), correspond vraisemblablement au passage d'un électron de la bande $4p$ à la bande de conduction, la largeur de la bande interdite étant 2,05 eV ([4]). La discontinuité vers 4,5 eV peut être attribuée au travail de sortie photoélectrique : 4,6 eV d'après R. Hamer ([5]). Enfin les discontinuités comprises entre 2,4 et 4 eV peuvent être interprétées par les transitions de la bande $4p$ aux bandes $4d$ relatives aux nuages électroniques perpendiculaires à l'axe de la chaîne et formant la liaison avec les chaînes voisines [la structure électronique externe du sélénium est identique à celle du tellure, qui est décrite par H.-B. Callen ([6]) et A. Nuss-Baum ([7])]. Ces remarques sont particulièrement valables dans le cas du sélénium cristallisé, mais peuvent également être appliquées, en première approximation, au sélénium amorphe, pour lequel il existe également des fragments de chaînes, mais non orientés les uns par rapport aux autres. On explique ainsi que les variations du pouvoir réflecteur dans cette région aient à peu près la même forme pour les deux variétés, tout en étant moins accusées pour le sélénium amorphe.

Par ailleurs, d'autres auteurs ([8]), ont observé à 220 Å (56 eV) une bande d'absorption attribuée à la transition interne $3d - 4d$. Cette transition interne étant celle de plus faible énergie, on ne devrait plus observer, dans la région intermédiaire (entre 5 et 10 eV), aucune variation importante due à un mécanisme analogue à ceux signalés ci-dessus. Ceci semble vérifié au moins jusqu'à la limite de nos déterminations (11 eV) pour le sélénium métallique.

Par contre, nous observons pour le sélénium amorphe une remontée du pouvoir réflecteur dans la région des courtes longueurs d'onde, avec parallèlement une forte absorption. Il est possible que ces résultats puissent être interprétés en faisant intervenir des transitions électroniques entre les fragments de chaînes voisines ou même des dissociations.

(1) *Z. Phys.*, 134, 1953, p. 194.
(2) *Rev. Sc. Instr. U. S. A.*, 25, 1954, p. 1130.

([3]) S. Kandare et D. Fabre, *Comptes rendus*, **242**, 1956, p. 1150.

([4]) E. Billig, *Proc. Phys. Soc.*, **65 B**, 1952, p. 216.

([5]) *J. Opt. Soc. Am.*, **9**, 1924, p. 251.

([6]) *J. Chem. Phys.*, **22**, 1954, p. 518.

([7]) *Phys. Rev.*, **94**, 1954, p. 337.

([8]) M.-P. Givens, C. J. Koester et W. L. Goffe, *Phys. Rev.*, **100**, 1955, p. 1112.

SPECTROSCOPIE. — *Perturbation du spectre d'absorption dans l'ultraviolet proche des vapeurs de quelques dérivés halogénés monosubstitués du benzène par des gaz étrangers comprimés jusqu'à* 1 500 kg/cm². Note de M. **Boris Oksengorn**, présentée par M. Eugène Darmois.

On donne les déplacements des spectres d'absorption ultraviolet des vapeurs du fluorobenzène du chlorobenzène et du bromobenzène perturbées par l'azote et l'argon comprimés. Les résultats sont brièvement confrontés avec les prévisions théoriques.

Après avoir fait l'étude de la perturbation du spectre d'absorption ultraviolet des vapeurs de benzène, de toluène, et du *m*-xylène ([1]), ([2]) par des gaz étrangers comprimés, il nous a paru intéressant de poursuivre ce travail sur les spectres d'absorption de plusieurs dérivés halogénés monosubstitués du benzène, tels que le fluorobenzène le chlorobenzène et le bromobenzène. De telles études comparatives sur le benzène et ses dérivés peuvent en effet nous renseigner utilement sur l'action des forces intermoléculaires dans les états gazeux, liquide ou solide ([3]).

Avec l'appareillage précédemment décrit ([1]), nous avons étudié la perturbation du spectre d'absorption ultraviolet de la vapeur des trois dérivés halogénés du benzène par l'azote et l'argon comprimés jusqu'à 1500 kg/cm², et à la température de 20° C.

Comme dans les cas déjà considérés ([1]) ([2]); nous avons trouvé que les différentes bandes d'absorption étaient élargies et déplacées vers le rouge, et diminuaient en intensité. La figure 1 donne le déplacement des bandes pour le chlorobenzène et le bromobenzène en fonction de la densité en Amagats du gaz étranger compresseur. Dans la limite des erreurs d'expérience, les courbes sont linéaires. Pour le fluorobenzène, nous avons trouvé les mêmes déplacements que pour le benzène; les droites I et II de la figure 1 représentent les déplacements pour le benzène et le fluorobenzène.

La figure 2 donne les demi-largeurs des bandes en fonction de la densité du gaz étranger compresseur. Pour le chlorobenzène et le bromobenzène, les demi-largeurs sont à peu près les mêmes; pour le fluorobenzène les demi-largeurs sont un peu moins grandes que celles relatives aux deux corps précédents, mais beaucoup plus fortes que pour le benzène, ce qui mérite d'être remarqué, car les déplacements des bandes sont les mêmes. De plus, les déplacements pour le

chlorobenzène et le bromobenzène sont les plus grands que nous avons observés jusqu'ici, et l'action de l'azote est toujours beaucoup plus importante que celle de l'argon.

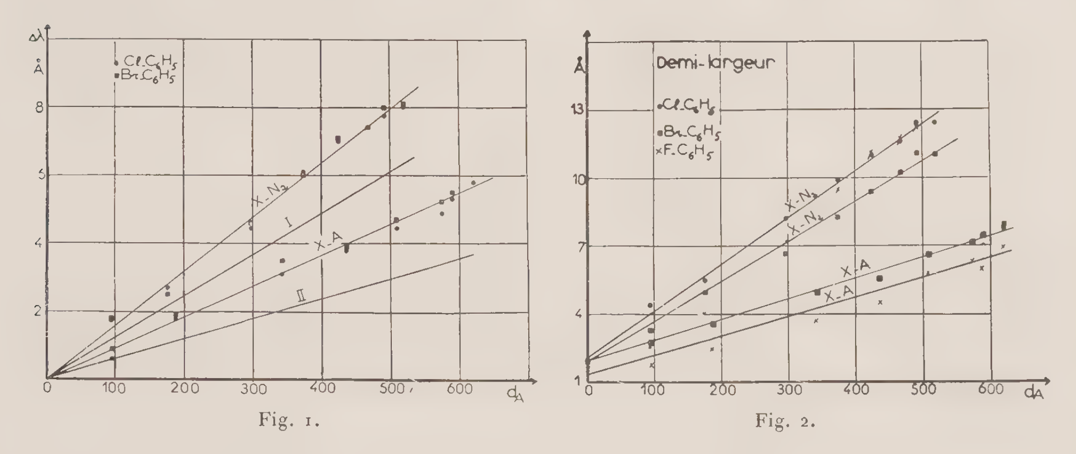



Fig. 1. Fig. 2.

Robertson et ses collaborateurs ont trouvé pour la vapeur du benzène perturbée par l'azote comprimé, les mêmes résultats que nous ([4]). Ils ont étudié en plus le benzène et certains de ses dérivés en solution dans le *n*-pentane ([4]), ([5]), et ils relient leurs différents résultats au moyen de la constante diélectrique du

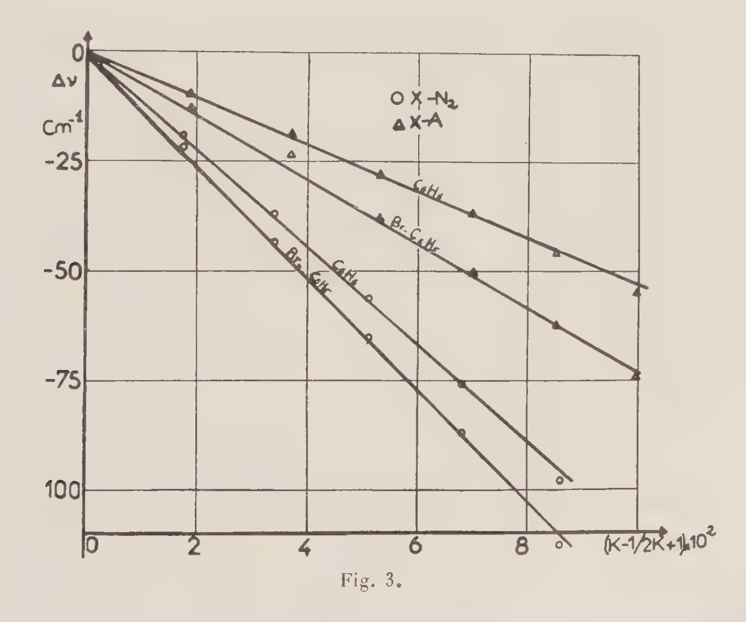



Fig. 3.

gaz compresseur ou du solvant. Il est plus intéressant de comparer nos résultats expérimentaux avec les relations théoriques ([6]) de Kirkwood-Bauer-Magat, en principe valables pour un vibrateur qui porte un dipôle, en solution dans un solvant non polaire (bandes d'absorption dans l'infrarouge), ainsi qu'avec celles de Bayliss ([7]), qui sont d'ailleurs pratiquement équivalentes aux pre-

mières mais qui s'appliquent aux transitions électroniques situées dans le visible et l'ultraviolet.

La figure 3 donne le déplacement des bandes du benzène et d'un de ses dérivés en fonction de la quantité $(K-1)/(2K+1)$, K désignant la constante diélectrique du gaz perturbateur. Nous comparerons plus particulièrement nos résultats à la formule de Bayliss :

$$(1) \qquad \Delta\nu = 10{,}7\,10^{9}\,\frac{f}{\nu\alpha}\,\frac{n^2-1}{2n^2-1} \qquad (\text{en cm}^{-1})$$

$n$ étant l'indice de réfraction du solvant ou du gaz, $f$ la force de l'oscillateur pour la transition considérée, et $\alpha$ la polarisabilité électronique de la molécule solutée. En supposant $K = n^2$, nous voyons que cette formule rend compte qualitativement de nos résultats, puisque l'expérience donne effectivement une droite KBM (*fig.* 3).

Nous pouvons remarquer cependant que le domaine de variation de la constante diélectrique est petit dans nos expériences; il s'ensuit que le déplacement des bandes est aussi pratiquement linéaire en fonction des différentes variables, par exemple la constante diélectrique elle-même.

Mais si nous comparons la pente théorique donnée par la formule (1), égale à 28 $cm^{-1}$ pour le benzène et la transition à 2600 Å, aux pentes données par la figure 3, égale à 525 $cm^{-1}$ pour le benzène perturbé par l'argon comprimé, et à 1106 $cm^{-1}$ pour le benzène perturbé par l'azote comprimée, nous n'avons pas un accord très satisfaisant entre la théorie proposée et l'expérience.

Nous pouvons en déduire que l'effet du champ électrique moléculaire existe, mais qu'il n'est pas suffisant pour expliquer les différences entre l'action de l'azote et celle de l'argon. Il faut faire intervenir en même temps un effet spécifique du gaz compresseur lié peut-être au volume de la molécule perturbatrice. Il est vraisemblable que c'est l'effet de recouvrement des fonctions d'ondes électroniques ([7]).

D'un autre côté, on pourrait essayer d'expliquer les déplacements des bandes d'absorption dans les solutions, les gaz ou les liquides comprimés en s'appuyant sur la théorie de Shuler ([8]) de la formation d'un complexe à électrons $\pi$. Robertson et ses collaborateurs ([4]) négligent cette théorie, en disant que la formation d'un complexe Bz-Bz ne peut expliquer le déplacement continu avec la pression. Nous estimons pour notre part que l'effet Shuler est intéressant à considérer car le complexe Bz-Bz pour les électrons $\pi$ ne l'est pas au sens chimique du mot, l'énergie de délocalisation de ces électrons variant avec la distance entre les molécules; l'objection précédente tombe donc. Toutefois il est nécessaire d'approfondir cette théorie pour obtenir des comparaisons quantitatives avec l'expérience.

Pour terminer il est nécessaire d'ajouter que les théories des perturbations statistiques du type Margenau devraient en principe s'appliquer au présent

cas. On sait que, lorsqu'on tient compte des forces répulsives (9), (10), (11), les déplacements qu'elles prévoient sont à peu près linéaires en fonction de la densité aux densités moyennes, ce qui est conforme aux résultats expérimentaux de notre travail.

(1) B. Oksengorn, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 2300.
(2) B. Oksengorn, *J. Phys. Rad.*, 17, 1956, p. 606.
(3) B. Oksengorn, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 2324.
(4) W. W. Robertson, S. E. Babe Jr et F. A. Matsen, Rapport non publié 1956.
(5) W. W. Robertson et F. A. Matsen, *J. Chem. Phys.*, 23, 1955, p. 2468.
(6) E. Bauer et M. Magat, *J. Phys. Rad.*, 9, 1938, p. 319.
(7) N. Bayliss, *J. Chem. Phys.*, 18, 1950, p. 292.
(8) K Shuler, *J. Chem. Phys.*, 20, 1952, p. 1865; 21, 1953, p. 765.
(9) R. Bergeon, S. Robin et B. Vodar, *Comptes rendus*, 235. p. 360.
(10) R. Bergeon, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 2507.
(11) R. Bergeon et B. Vodar, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 172.

RÉFRACTOMÉTRIE. — *Mesure de la dispersion de liquides dans l'infrarouge par une méthode interférométrique.* Note (*) de Mme **Josette Vincent-Geisse** et M. **Jean Lecomte**, présentée par M. Jean Cabannes.

Mise au point d'une méthode pour la mesure d'indices de réfraction de liquides par interférences. Application au tétrachlorure de carbone, au chloroforme et au benzène.

*Principe de la méthode.* — On trouve un certain nombre de références concernant la mesure des indices de réfraction de liquides (ou de solides) au moyen d'interférences. Les difficultés rencontrées proviennent des couches semi-réfléchissantes et de l'absorption propre des corps étudiés qui rend très difficile le pointage des franges dans le cas de bandes d'absorption nombreuses. Aussi les applications de cette méthode sont-elles restées jusqu'ici assez limitées : nous avons essayé de mettre au point une technique généralement applicable.

1° Nous évitons, dans beaucoup de cas, les difficultés provoquées par l'existence de bandes d'absorption, en utilisant un spectrographe à double faisceau, et en plaçant, sur le faisceau de référence, une cuve remplie avec le corps à étudier et possédant une épaisseur voisine de celle qui sépare les lames de l'interféromètre.

2° Une cuve à épaisseur variable, qui sert d'interféromètre, contient le liquide dont on désire mesurer l'indice. On peut ainsi travailler avec des couches dont l'épaisseur fournit, pour chaque substance, les systèmes de franges les plus commodes. En outre, il se montre pratique de pouvoir obtenir une ou plusieurs franges aux mêmes points du spectre, mais avec des intervalles d'interférences différents.

3° Nous avons utilisé pour les couches semi-réfléchissantes, obtenues par évaporation dans le vide [1], le pentaséléniure d'arsenic, qui possède un indice de réfraction élevé et qui donne lieu (entre le visible et 17 μ environ) à un indice d'extinction pratiquement nul : avec la précision de nos mesures, il n'y a dès lors pas à s'occuper des changements de phase au cours de la réflexion. Le pentaséléniure d'arsenic présente ainsi des multiples avantages relativement aux métaux généralement utilisés. Au lieu de recourir à NaCl ou KBr pour réaliser les lames de l'interféromètre, nous essayons actuellement TlBrTlI sans semi-métallisation pour éviter l'attaque par l'eau ou d'autres liquides.

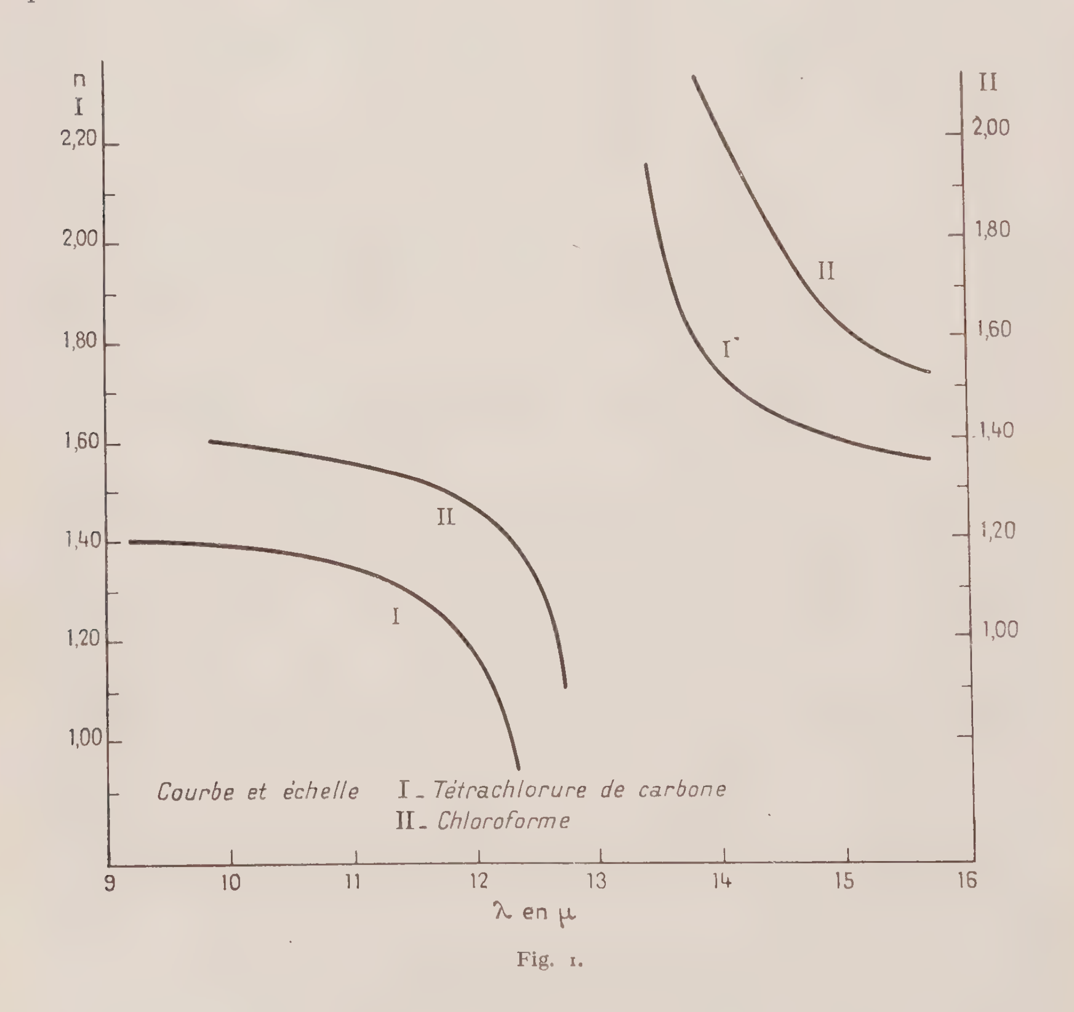



Fig. 1.

L'épaisseur $e$ du liquide se détermine au moyen de franges d'interférences obtenues avec la cuve vide. L'indice cherché $n$ s'exprime, en fonction de l'ordre d'interférence $k$ et de la longueur d'onde $\lambda$, par la relation :

$$2ne = k\lambda. \tag{1}$$

Si, d'autre part, $\lambda + \Delta\lambda$ représente la longueur d'onde du maximum d'ordre $k + \Delta k$, on en déduit

$$k = -\frac{\Delta k}{\Delta\lambda}(\lambda + \Delta\lambda) + 2e\frac{dn}{d\lambda}. \tag{2}$$

Le terme inconnu $2e\, dn/d\lambda$ reste toujours petit et négatif dans les zones de dispersion normale; donc la valeur de $k$, obtenue en ne conservant que le premier terme, correspond à une valeur approchée par excès. Un seul spectre donne donc $k$ à quelques unités près. Grâce à notre cuve d'épaisseur variable, il devient très facile de répéter les mesures avec des conditions variées et les meilleures dans chaque cas particulier. Des exemples pour la détermination de $k$ paraîtront dans un autre recueil. La connaissance de $k$ fournit, d'après (1), l'indice de réfraction $n$ (précision environ 1/100$^e$ : elle rend inutile une spécification plus exacte de la température, voisine de 25° C).

Nos mesures ont été contrôlées, soit en les comparant avec des résultats antérieurs dans une zone spectrale commune, soit en les vérifiant au moyen d'indices de réfraction déterminés avec la méthode des filtres de Christiansen, proposée depuis longtemps [2].

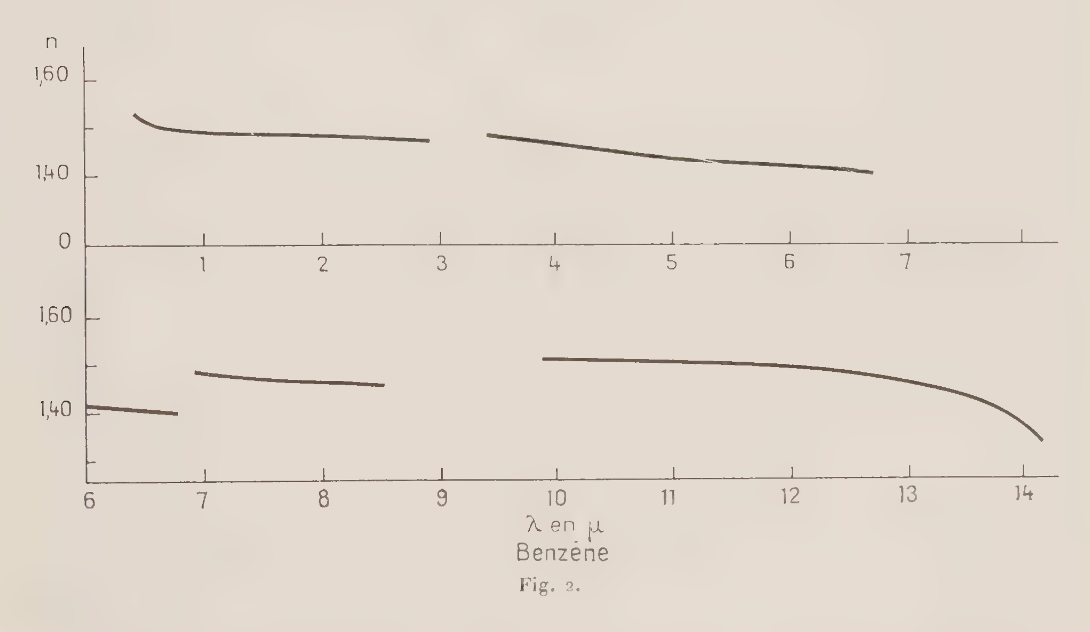



Fig. 2.

*Résultats.* — Les figures donnent les courbes de dispersion du tétrachlorure de carbone, du chloroforme et du benzène. Pour le premier, nous avons étendu les déterminations antérieures [3] à la zone de 12-16 μ, qui se montre la plus intéressante en raison de la très forte absorption et de la dispersion anormale vers 13 μ. Malheureusement nous n'avons obtenu aucune frange à l'intérieur même de la bande. Nous prolongeons, entre 11

et 15 μ, les indices obtenus antérieurement pour le second ([4]). Quant au troisième, on connaissait seulement, d'après les mesures de l'un de nous, la dispersion jusqu'à 2,5 μ environ ([5]). Le benzène représente d'ailleurs un cas particulièrement difficile, en raison du grand nombre de bandes d'absorption et de la faiblesse des anomalies que la précision de nos mesures ne laisse pas toujours bien mettre en évidence. La prolongation des déterminations au-delà de la très forte bande de 14,7 μ conduirait probablement à des résultats intéressants.

(*) Séance du 21 janvier 1957.

([1]) G. Dewulf, *Revue d'Optique*, 33, 1954, p. 513-518.

([2]) R. B. Barnes et L. G. Bonner, *Phys. Rev.*, 49, 1936, p. 732-740.

([3]) H. Marvin, *Phys. Rev.*, 34, 1912, p. 161-176; A. H. Pfund, *J. Opt. Soc.*, 25, 1935, p. 351-354; J. Ramadier-Delbès, *J. Phys. Rad.*, 13, 1952, p. 47; *Thèse*, Toulouse, 1956.

([4]) A. Pittman, *J. Opt. Soc. Amer.*, 29, 1939, p. 358-363.

([5]) J. Geisse, *Diplôme d'Études supérieures*, Paris, 1943.

PHYSIQUE MOLÉCULAIRE. — *Dispersion de biréfringence du sel de Seignette dans le visible et le proche infrarouge.* Note (*) de Mlle **Anne-Marie Vergnoux**, MM. **Jacques Blanc** et **Raymond Vierne**, présentée par M. Jean Cabannes.

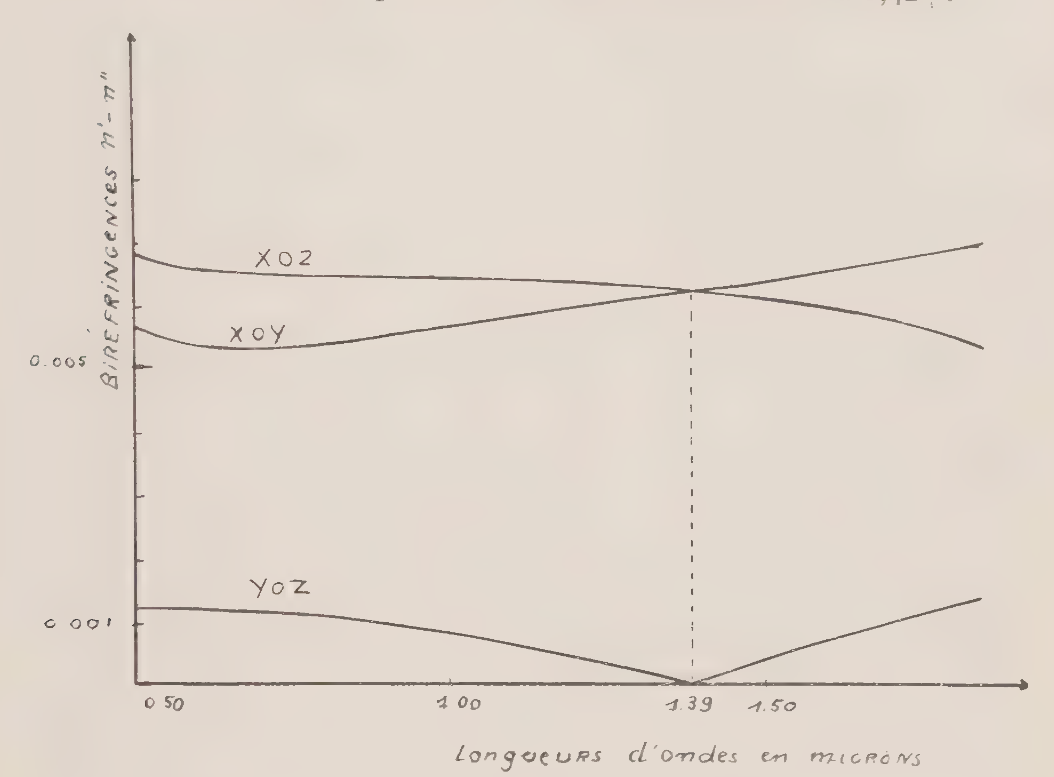
Les biréfringences principales du tartrate double de K et Na tétrahydraté, ont été déterminées dans le visible et l'infrarouge jusqu'à 2 μ environ, en taillant trois lames dont les faces sont parallèles respectivement aux plans de symétrie de ce cristal orthorhombique.

La méthode, appliquée déjà pour d'autres cristaux([1]), utilise les spectres cannelés de biréfringence donnés entre polariseurs croisés par deux lames parallèles à la même direction de plan et d'épaisseurs différentes. Un seul enregistrement, simultané pour les deux lames, couvre par un grand nombre de points expérimentaux le domaine spectral. L'ordre d'interférence, assez élevé dans le visible, est déterminé sans ambiguïté par trois méthodes différentes ne nécessitant pas d'autres mesures; ce qui permet de donner les biréfringences à 1/100e près environ. A partir de 1,4 μ des zones d'absorption dues aux harmoniques des vibrations des molécules d'eau et des groupes CH et OH de l'ion tartrate ([2]) viennent perturber les mesures; il est alors nécessaire pour discriminer les cannelures sombres des minima dus à l'absorption, de prendre le spectre de transmission du cristal.

Les courbes obtenues montrent les variations des biréfringences de 0,470 à 1,9 μ, à la température de 20°. On voit qu'en allant du visible à l'infrarouge deux des biréfringences $N_g - N_p$ dans le plan XOZ et $N_g - N_m$ dans le plan XOY se rapprochent et deviennent égales pour la valeur 1,39 μ

où le cristal est uniaxe ($N_m - N_p = 0$). Les deux axes optiques, d'abord situés dans le plan XOZ, se rapprochent et viennent se confondre pour s'écarter ensuite dans le plan XOY.

Les mesures, reprises à la température de 33°, donc au-delà du point de transition à 25°, ne montrent que très peu de différences avec les résultats précédents, sinon, que le point où le cristal est uniaxe est à 1,42 μ.




DISPERSION DES BIRÉFRINGENCES

DU SEL DE SEIGNETTE à 20°C

Notons que les valeurs des biréfringences pour la raie D : 0,00119, 0,00536, 0,00648 ne sont pas en accord avec celles qui résultent des mesures d'indices déjà anciennes, trouvées dans la littérature [3] soit respectivement 0,0019, 0,0035, 0,0054 en moyenne. Une mesure directe de biréfringence faite dans le visible sur un autre échantillon de sel de Seignette et que nous devons à MM. Lecomte et Curien, a entièrement confirmé nos valeurs. Compte tenu d'une part de la facilité relative des mesures de biréfringence qui sont des mesures différentielles et de la médiocre qualité optique du cristal, d'autre part, nous pensons qu'il y aurait lieu de revenir sur des mesures d'indices, assurément fort difficiles.

(*) Séance du 21 janvier 1957.

(1) A.-M. VERGNOUX, Communication au colloque d'Optique moléculaire de Bordeaux, mai 1956.

(2) M. P. BERNARD, *Comptes rendus*, **242**, 1956, p. 1012.

(3) LAVENIR, *Bull. Soc. Minér.*, **17**, 1894, p. 192.

EFFET RAMAN. — *Spectres Raman de l'eau dans quelques cristaux hydratés.* Note (*) de Mme **ANNETTE WEIL-MARCHAND**, présentée par M. Jean Cabannes.

On expose les résultats obtenus sur la diffusion Raman de monocristaux de chlorure de magnésium et de bromate de zinc hexahydratés et de sulfate de béryllium quadrihydraté.

Pour ces deux derniers cristaux, les bandes larges observées à + 20°C se résolvent en raies plus fines vers — 100° C.

1° *Chlorure de magnésium hexahydraté.* — Le chlorure de magnésium hexahydraté appartient au groupe de symétrie $C_{2h}^3(C2/m)$ (1). Par couplage entre les deux molécules de la maille, chacune des vibrations fondamentales de la molécule d'eau $\nu_1$, $\nu_2$ et $\nu_3$ doit donner une raie de type $A_g$ et une raie de type $B_g$ actives en diffusion.

L'étude du spectre Raman d'un monocristal taillé en parallélépipède rectangle dont les arêtes sont parallèles aux axes principaux de l'ellipsoïde des indices n'a pu être faite qu'incomplètement, tous les cristaux obtenus par évaporation d'une solution saturée étant màclés.

En polarisant la lumière incidente, nous avons observé les raies dont les fréquences (en $cm^{-1}$) sont les suivantes : 1576, 1594, 3 343 et 3 518. Trois autres raies très faibles de fréquences : 3 187, 3 302 et 3384 ont été également repérées.

Les deux premières raies proviennent des vibrations de déformation $\nu_2$ de l'eau, les suivantes des vibrations $\nu_1$ et $\nu_3$. Ces résultats étaient trop incomplets pour que nous tentions de localiser les atomes d'hydrogène dans la maille.

Ajoutons que G. S. Landsberg et F. S. Baryshanskaya (2) n'ont observé à la température ordinaire, qu'une bande s'étendant de 3 350 à 3 520 $cm^{-1}$. A la température de 100° K, cette bande se résout en raies de fréquences : 3 340, 3 385 et 3 540 $cm^{-1}$. En comparant ces résultats avec les nôtres, il semble que certaines fréquences ne sont pas sensiblement modifiées par un abaissement de la température.

2. *Bromate de zinc hexahydraté.* — Les cristaux de bromate de zinc hexahydraté, qui appartiennent au groupe de symétrie $T_h$, se présentent sous forme d'octaèdres (3). Nous avons donc effectué les spectres de diffusion Raman en plaçant un octaèdre dans le cas $3a$ (4). Les règles de sélection montrent que le facteur de dépolarisation $\rho$ et les intensités des raies sont les suivants

(notations de Placzek) :

| Type | $A_g$. | $E_g$. | $F_g$. |
|---|---|---|---|
| $\rho = \frac{i}{I}$ | $\frac{0}{\lambda_A} = 0$ | $\frac{4\lambda_E}{2\lambda_E} = 2$ | $\frac{\frac{2}{3}\lambda_F}{\frac{5}{3}\lambda_F} = \frac{2}{5}$ |

$\lambda_A$, $\lambda_E$ et $\lambda_F$ étant les carrés des coefficients des tenseurs de polarisabilité dérivé pour chaque type de raie.

A la température ordinaire, une bande floue et large de 120 cm$^{-1}$ a été trouvée vers 3280 cm$^{-1}$. A la température de — 100° C, cette bande se résout en plusieurs raies dont la largeur est encore de 10 cm$^{-1}$ et qui ont pour fréquences (en cm$^{-1}$) et pour type de symétrie : 3279($A_g$), 3532($E_g$) et 3210($F_g$). D'après ces spectres, on a $\lambda_A > (5/3)\lambda_F > 4\lambda_E$.

Les molécules d'eau n'ayant plus aucun élément de symétrie propre, il est difficile de prévoir ce que deviennent leurs vibrations fondamentales et de calculer les intensités des raies qui résultent du couplage entre les quatre molécules de la maille. On ne peut donc vérifier l'orientation des molécules d'eau que laisse prévoir la structure.

3. *Sulfate de beryllium quadrihydraté.* — Le groupe de symétrie du sulfate de beryllium quadrihydraté est le groupe $D_{2d}^{10}$ ($V_d^{10}$ ou $S_{4u}^{10}$) [5]. Chaque atome d'oxygène d'une molécule d'eau a, dans le cristal, la symétrie $C_1$. Par couplage entre les quatre molécules de la maille, les vibrations fondamentales $\nu_1$, $\nu_2$ et $\nu_3$ de l'eau donnent naissance chacune à quatre raies de types $A_1$, $B_1$, $B_2$ et E.

Le spectre Raman a été obtenu en lumière incidente naturelle à + 20° C sur un parallélépipède rectangle OXYZ taillé : OZ désigne un axe parallèle à l'axe quaternaire, OX et OY sont des axes binaires. Les spectres présentent des bandes larges et floues [6] dont il est très difficile de repérer la fréquence avec précision ; il était impossible de déterminer le type de symétrie des raies.

Nous avons repris cette étude, en lumière incidente polarisée, en faisant les spectres à — 140° C. La largeur de la bande sur laquelle se dessinent plusieurs raies est encore de 200 cm$^{-1}$, ce qui nous a obligés à faire des enregistrements au microphotomètre pour déterminer avec précision les fréquences de celles-ci. Nous avons finalement repéré cinq raies de fréquences distinctes :

2 938 ± 3 cm$^{-1}$ de type complexe $B_1 + B_2 + E$ ;
3 116 ± 3 cm$^{-1}$ de type complexe $B_1 + B_2 + E$ ;
3 182 ± 3 cm$^{-1}$ de type $A_1$ ;
3 233 ± 10 cm$^{-1}$ de type $A_1$.

Aucune raie voisine de 1 600 cm$^{-1}$, provenant de la vibration de déformation de l'eau, n'a pu être décelée. Si une telle raie existe, elle doit avoir une intensité très faible. On peut attribuer les fréquences 3 182 et 2 938 cm$^{-1}$ à la vibration de valence $\nu_1$ et les fréquences 3 233 et 3 116 cm$^{-1}$ à la vibration $\nu_3$.

Il est difficile de comparer les différents coefficients des tenseurs de polarisabilité dérivé entre eux car les raies sont très floues, de même que pour tenter une étude de l'orientation des molécules d'eau.

Il y aurait intérêt à étudier le spectre Raman de ce cristal à la température de l'hydrogène liquide : on pourrait espérer une meilleure résolution des bandes en raies fines.

(*) Séance du 21 janvier 1957.
(1) K. R. Andress et J. Gundermann, *Z. Kristallog*, A 87, 1934, p. 345.
(2) Pamyati S. I. Vavilova, *Akad. Nauk. S.S.S.R.*, 1952, p. 147.
(3) S. H. Ju et C. A. Beevers, *Z. Kristallog.*, 95, 1936, p. 426.
(4) L. Couture et J. P. Mathieu, *Ann. Phys.*, 3, 1948, p. 528.
(5) C. A. Beevers et H. Lipson, *Z. Kristallog*, 82, 1932, p. 298.
(6) J.-P. Mathieu, *J. Chim, Phys.*, 50, 1953, C 79.

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *Évolution thermique de la réfractivité spécifique des verres.* Note (*) de M. **Lucien Prod'homme**, présentée par M. Jean Cabannes.

L'augmentation avec la température de la réfractivité spécifique des verres peut expliquer l'anomalie observée pour la plupart d'entre eux, d'une évolution thermique positive de leur indice de réfraction.

La relation de Lorentz et Lorenz indique que le coefficient thermique de l'indice de réfraction des corps est généralement négatif, puisque la densité diminue presque toujours avec la température. Certains verres de borates et de phosphates présentent en effet une telle variation négative, mais pour la grande majorité des verres, on observe au contraire jusqu'au domaine de transformation une augmentation régulière de l'indice de réfraction (1).

L'étude de la réfractivité spécifique d'une douzaine de verres très différents nous a permis de formuler une hypothèse expliquant cette apparente anomalie. Nous avons trouvé en effet pour tous les verres que la réfractivité spécifique

$$R_s = \frac{1}{\rho}\,\frac{n^2-1}{n^2+2}$$

n'est pas indépendante de la température : elle augmente régulièrement de quelques unités de la sixième décimale par degré C.

Cet écart à la loi de Lorentz et Lorenz, faible mais systématique, entraîne toujours une variation positive de l'indice de réfraction. Ainsi l'évolution thermique de l'indice de réfraction résulte de deux facteurs agissant en sens contraire.

*a*. La diminution de densité $\rho$ tend à abaisser l'indice par écartement des atomes dans le réseau.

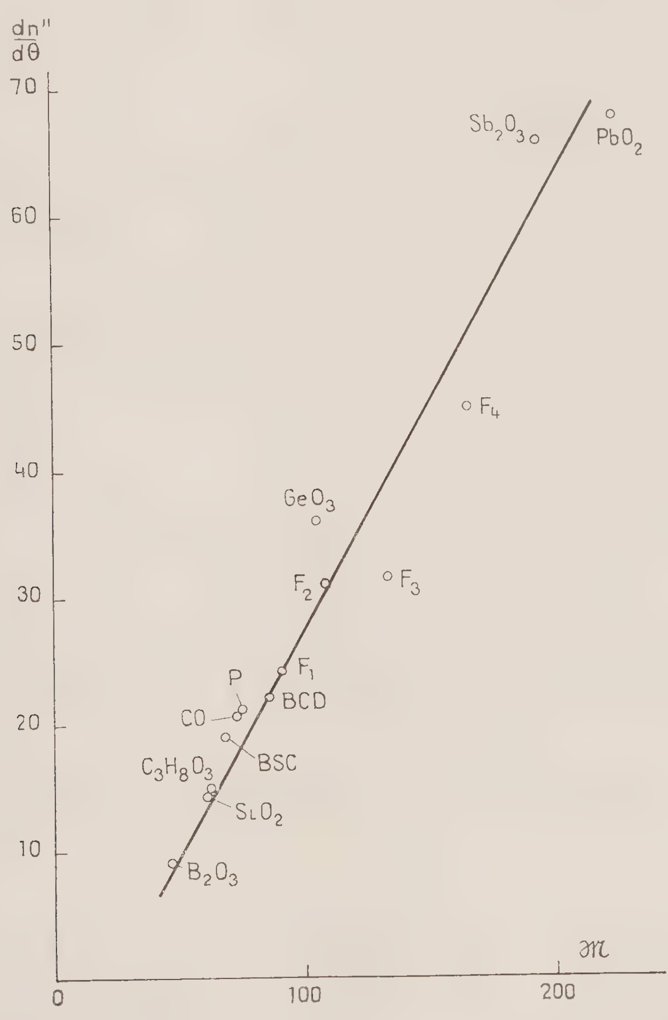
*b*. L'accroissement de la réfractivité spécifique $R_s$ tend au contraire à

l'augmenter, en raison de la plus grande polarisabilité électronique des atomes au fur et à mesure que le verre approche de sa transformation.

Ce résultat peut être mis en évidence par la relation de Lorentz et Lorenz écrite sous la forme

$$n^2 = \frac{1 + 2\rho R_s}{1 - \rho R_s}.$$

Cette formule permet, en supposant $R_s$ constant et égal à sa valeur à 20° de déterminer d'une part la variation $\Delta n'$ de l'indice de réfraction qui résulterait seulement de la dilatation, et d'autre part, d'évaluer par différence avec l'indice




Relation entre la masse moléculaire fictive $\mathfrak{M}$ des verres et le coefficient thermique de réfraction $dn''/d\theta$.

Les différents verres sont ainsi désignés : $B_2O_3$, verre d'anhydride borique ; $SiO_2$, verre de silice ; $C_3H_8O_3$, verre de glycérine ; BSC, borosilicate crown ; C, crown ordinaire ; P verre de phosphate ; BC, baryum-crown ; $F_1$, $F_2$, $F_3$, $F_4$, flints de plus en plus denses ; $PbO_2$, verre d'oxyde de plomb ; $GeO_2$, verre d'oxyde de germanium ; $Sb_2O_3$, verre d'oxyde d'antimoine.

vrai $n_0$, mesuré à la température $\theta$, l'écart $\Delta n''$ qui correspondrait uniquement à l'influence de l'évolution thermique de la réfractivité spécifique.

L'étude des différentes fonctions $\Delta n'' = f(\theta)$ relatives à chacun des verres examinés a montré : *a.* que leur aspect était pratiquement linéaire ; *b.* que la pente des droites ainsi obtenues augmentait assez régulièrement avec la masse $\mathfrak{M}$ du volume de verre contenant en moyenne 1 mol-g d'oxygène, c'est-à-dire ce qu'on pourrait appeler la masse moléculaire fictive d'un verre d'oxyde (*voir* la courbe sur la figure).

Ainsi la relation de Lorentz et Lorenz paraît d'autant moins vérifiée qu'un verre contient davantage d'atomes lourds susceptibles d'une grande variation thermique de leur polarisation électronique. Ce phénomène, souvent prédominant, peut facilement masquer les effets habituels de l'expansion thermique constatés pour les liquides et les cristaux.

Le coefficient thermique de l'indice de réfraction $dn/d\theta$ peut donc être considéré comme la somme de deux variations $(dn'/d\theta) + (dn''/d\theta)$ qui sont de signes opposés. Il est positif ou négatif selon l'importance relative de l'un de ces deux termes : ainsi la silice vitreuse et le flint extra-dense peuvent présenter le même coefficient thermique d'indice de réfraction, mais la silice doit sa valeur élevée à une faible dilatation, tandis que le flint la doit à la grande polarisabilité de l'atome de plomb. Enfin, ce coefficient ne peut être négatif que pour des verres dont la dilatation est grande, tels les verres de phosphates, ou bien pour des verres dont le formateur est un élément léger comme le bore ou le carbone.

(*) Séance du 7 janvier 1957.

(1) L. Prod'homme, *Verres et Réfractaires*, n° 5, 1956, p. 267.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Mise en évidence d'un isotope nouveau de sélénium déficient en neutrons.* Note (*) de Mlle **Jacqueline Beydon**, Mmes **Henriette Faraggi**, **Irène Gratot** et **Marguerite Le Pape**, présentée par M. Francis Perrin.

Dans la transmutation du cuivre par l'azote, nous avons pu constater la formation d'un nouvel isotope léger du sélénium, de période $5 \pm 2$ mn, émetteur $\beta$, présentant une raie $\gamma$ vers 160 keV dont la masse est sans doute 71, la masse 69 n'étant toutefois pas exclue.

Les transmutations provoquées par des ions lourds (azote, oxygène, etc.) sur des éléments moyens (cobalt, nickel, cuivre, etc.) conduisent à un noyau composé résultant de l'addition d'un nombre égal de protons et de neutrons à un noyau situé dans une région où la stabilité requiert un excès de neutrons ; il y a donc là un procédé pour former des noyaux ayant un défaut de neutrons important, difficiles à obtenir autrement, sauf peut-être par les réactions de spallation à grande énergie.

En étudiant la réaction cuivre + oxygène ([1]) nous avons formé ainsi un isotope nouveau du rubidium ([2]) et il nous a paru intéressant de rechercher si d'autres isotopes légers ne pouvaient pas être mis en évidence dans la même région.

Dans les transmutations du cuivre par l'azote ou l'oxygène ([1]), divers isotopes de l'arsenic (70, 71, 72) et du sélénium (70, 72, 73) sont formés avec un rendement relativement important. L'isotope 71 du sélénium n'est pas connu. Nous avons cherché, par des méthodes chimiques plus rapides que dans le premier travail, à voir si un sélénium, de période plus courte, n'était pas également formé dans cette réaction, le nombre de masse de ce sélénium pouvant être, soit la masse 71 manquante, soit un nombre inférieur à 70.

*Méthode expérimentale.* — Nous avons utilisé le faisceau intérieur d'ions azote six fois chargés fourni par le cyclotron de Saclay au bombardement de Cu et Ni. Pour faciliter les traitements chimiques, ces cibles étaient constituées par des poudres de $CO_3Cu$ ou de $CO_3Ni$ enfermées dans des sachets de cuivre (1 mg/cm$^2$). Les irradiations étaient de l'ordre de 15 mn. L'extraction chimique du sélénium formé était obtenue en précipitant Se en solution ClH 10 N par une solution chlorhydrique de bisulfite en présence d'entraîneur As, Ge, Se. Les sources ainsi obtenues étaient placées entre un compteur Geiger-Müller et un cristal de NaI (Tl). On mesurait ainsi simultanément la décroissance $\beta$ et l'évolution au cours du temps des raies $\gamma$ émises par les échantillons.

*Résultats.* — Les courbes de décroissance $\beta$ (*fig.* 1) des séléniums ainsi isolés montrent trois périodes : $5 \pm 2$ mn, 44 mn (sélénium 70) et quelques heures (séléniun 73). Dans le spectre $\gamma$ (*fig.* 2 et 3) on observe les raies du $^{73}$Se (7 h) à 67 keV et à 360 keV, une raie à $160 \pm 10$ keV décroissant avec une période de $5 \pm 2$ mn, ainsi qu'une raie très faible à 180 keV (sans doute $^{71}$As). Aucun isotope connu du sélénium, de masse inférieure à 79, n'ayant de période de l'ordre de 5 mn ni de raie $\gamma$ à 160 keV présentant cette période, ces caractères peuvent être attribués à un isotope nouveau dont la masse est soit 71, soit $< 70$.

Les contrôles suivants nous permettent d'affirmer qu'il s'agit bien ici d'un isotope du sélénium :

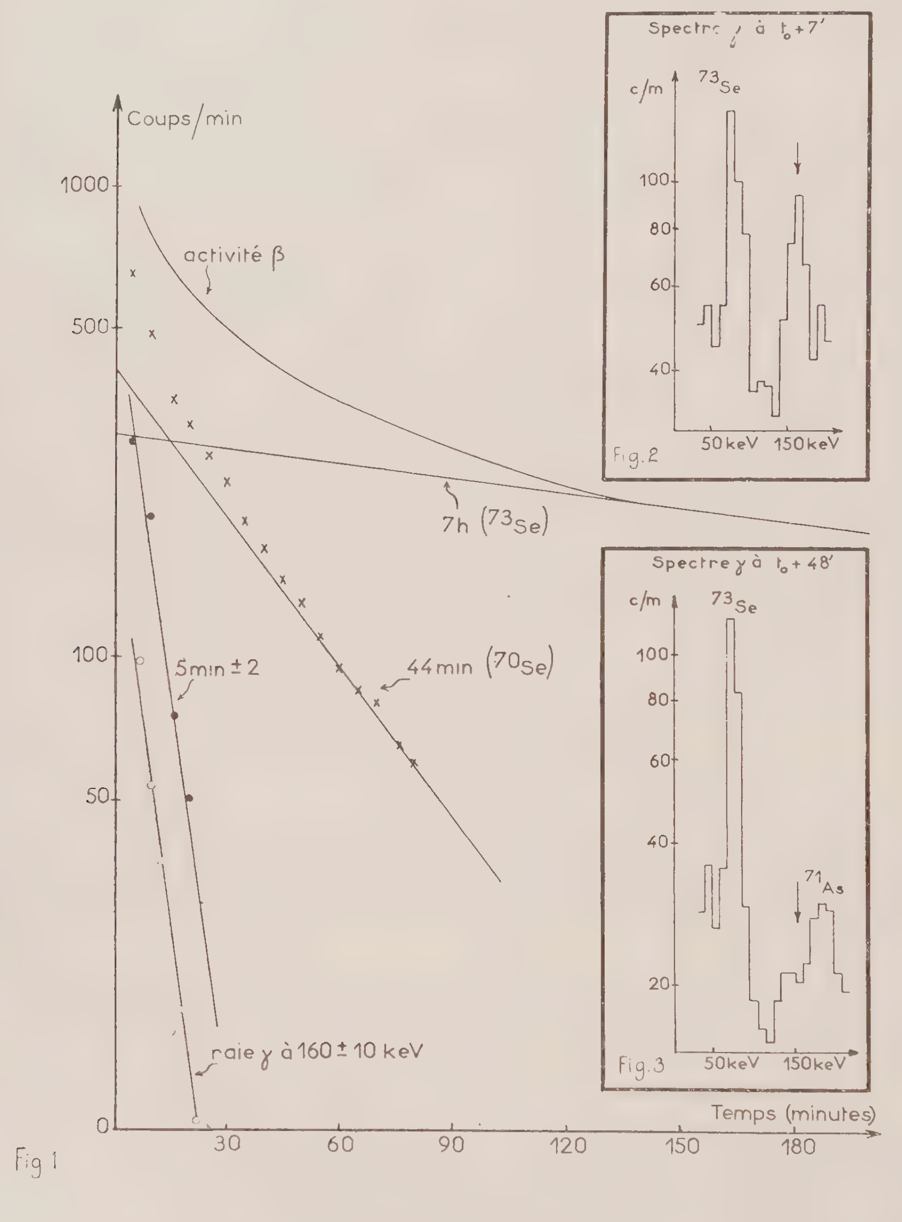
*a.* nous avons purifié la source de sélénium en dissolvant celui-ci par l'eau de brome et en le reprécipitant en présence d'entraîneur. L'activité se retrouve avec le sélénium ;

*b.* cette activité peut être due à l'entraînement d'un autre élément formé en grande abondance tel que le brome ou l'arsenic. Nous avons procédé à des extractions rapides d'arsenic et de brome après des irradiations identiques aux précédentes, sans observer la période ni la raie correspondantes. L'arsenic 71 (60 h, raie $\gamma$ à 180 keV) est formé avec une très grande abondance mais $^{69}$As (15 mn) ne semble pas présent ;

*c.* nous avons contrôlé, en irradiant $CO_3Li_2$ enveloppé dans un sachet d'aluminium (pour éviter le recul dû au sachet de cuivre) que l'activité observée

n'était pas due à une contamination par les produits de réaction du carbone et de l'oxygène.

*Discussion.* — La masse la plus probable de cet isotope du sélénium se trouve être 71 ou 69. S'il s'agit du $^{69}Se$, il doit donner par filiation $^{69}As$ (15 mn)




et $^{69}Ge$ (40 h). $^{71}Se$ donnerait $^{71}As$ (60 h) et $^{71}Ge$ (11,3 j). L'activité spécifique des cibles était trop faible, compte tenu du rapport des périodes, pour observer d'une manière certaine la croissance de $^{71}As$ ou de $^{69}Ge$ dans les fractions sélénium extraites. $^{71}As$ est en effet un élément abondant dans la réaction et un

entraînement minime d'arsenic dans la chimie suffirait à expliquer la présence d'une raie $\gamma$ à 180 keV dans les sources de sélénium; toutefois cette raie se retrouve également dans le spectre de la source de Se purifié.

Par ailleurs, les transitions $\beta$ correspondant aux deux radioactivités possibles $^{69}Se \rightarrow {}^{69}As$ et $^{71}Se \rightarrow {}^{71}As$ mettent en jeu des nucléons situés dans la même couche et ne conduisent pas aux états fondamentaux, ce qui empêche de trancher entre les deux nombres de masse par des arguments liés à la systématique.

En faveur de la masse 71, il est possible d'avancer les arguments qualitatifs suivants : dans la réaction cuivre-azote, la masse 71 a un rendement élevé, sous forme d'arsenic. Par contre, la masse 69, sous forme d'arsenic ou de germanium, ne semble pas être formée avec abondance. (Cet argument n'est pas applicable à la réaction nickel-azote.) S'il s'agit du sélénium 69, l'arsenic 69 devrait se former au cours de l'irradiation et être observé dans l'arsenic extrait ce qui ne semble pas être le cas.

Enfin, un argument de logique formelle nous fait envisager comme plus vraisemblable de former l'élément le moins déficient en neutrons (l'isotope 71) et écarter les masses inférieures à 69 (sans être très probant contre la masse 69).

*Conclusion.* — Il nous paraît en conclusion légitime de dire que nous avons mis en évidence un isotope léger du sélénium, de période 5 mn, émetteur $\beta$, présentant une raie $\gamma$ vers 160 keV dont la masse est vraisemblablement 71, la masse 69 n'étant cependant pas exclue.

(*) Séance du 21 janvier 1957.

(1) J. Beydon, R. Chaminade, M. Crut, H. Faraggi, J. Olkowsky et A. Papineau, *Etude de la transmutation du cuivre par l'azote et l'oxygène* (*Nucl. Phys.*, 2, 1956-1957, p. 593-618).

(2) R. Chaminade, M. Cros, I. Gratot et M. Le Pape, *Mise en évidence d'un isotope léger du rubidium* (*Nucl. Phys.*, 2, 1956-1957, p. 634-639).

PHYSIQUE CORPUSCULAIRE. — *Interactions nucléaires des mésons $\mu$ sous le sol. Variation du flux de protons et de mésons $\pi$ avec la profondeur.* Note (*) de M. **Louis Avan** et Mme **Madeleine Avan**, présentée par M. Louis Leprince-Ringuet.

Les étoiles enregistrées dans les émulsions nucléaires exposées sous le sol peuvent être dues :

1° Aux interactions nucléaires des mésons $\mu$ qui constituent la composante pénétrante du rayonnement cosmique aux grandes profondeurs [intensité $I_\mu$ et distribution angulaire définies dans (1)].

2° Aux interactions nucléaires induites par les composantes photonique,

mésonique ($\pi$) et nucléonique en équilibre avec les mésons $\mu$ relativistes suivant les proportions $\alpha_\gamma$, $\alpha_\pi$, $\alpha_N$.

Nous avons observé au total, pour les deux profondeurs $h_1 = -300$ m d'eau et $h_2 = -580$ m d'eau, 16 étoiles (soit 9 à primaire chargé et 7 à primaire neutre) pour environ 200 000 mésons $\mu$ incidents d'énergie moyenne voisine de 120 BeV et de longueur totale $L_\mu = (1950 \pm 40)$ mètres (cette longueur est déduite par extrapolation de mesures faites sur 2 500 particules).

La fréquence des désintégrations nucléaires dues aux mésons $\mu$, aux photons, aux mésons $\pi$ et aux nucléons correspond à une section efficace totale

$$\Sigma \alpha_i \sigma_i = \sigma_\mu + \alpha_\gamma \sigma_\gamma + \alpha_\pi \sigma_\pi + \alpha_N \sigma_N = (34 \pm 9)\ \mu\text{barns/nucléon}.$$

La contribution des photons à la génération des étoiles à primaire neutre peut se déduire du pourcentage de photons d'énergie supérieure à 150 MeV, indiqué dans la Note précédente ([2]) (en ordre de grandeur : 0,8 et 1,6 % respectivement aux profondeurs $h_1$ et $h_2$) et de la section efficace $\sigma_\gamma$ récemment déterminée par E. P. George (faisceau de photons de 315 MeV du synchrotron de l'Université de Cornell) soit $\sigma_\gamma = 130\ \mu$barns ([3]), on obtient $\alpha_\gamma \sigma_\gamma \sim 1,5\ \mu$barns.

Les données théoriques ([4]) sur les interactions électromagnétiques des mésons $\mu$ sous terre et sur les photodésintégrations donneraient comme ordre de grandeur : $\alpha_\gamma \sigma_\gamma \sim 4\ \mu$barns.

L'interprétation de George et Evans ([5]) attribuant aux mésons $\mu$ les étoiles à primaire chargé du type « 1 *p* » conduirait dans notre cas — pour quatre étoiles « 1 *p* » — à une section efficace $\sigma_\mu$ voisine de 8,5 $\mu$ barns/nucléon.

La loi de variation avec la profondeur $h$ (dans des émulsions exposées dans des conditions absolument identiques) du flux de protons secondaires isolés et de mésons $\pi$ isolés — considérés comme conséquences d'interactions créées directement ou indirectement par les mésons $\mu$ — permet d'étudier indépendamment la variation de $\sigma_\mu$ en fonction de $h$.

Posons

$$F_p = \frac{\text{Nombre de protons isolés}}{\text{Nombre de mésons } \mu \text{ relativistes}},$$

$$F_\pi = \frac{\text{Nombre de mésons } \pi \text{ isolés}}{\text{Nombre de mésons } \mu \text{ relativistes}}.$$

Nous avons retenu les protons et les mésons $\pi$ d'ionisation I supérieure à 1,5 fois la valeur minimum $I_0$. La longueur minimum imposée est $L = 1000\ \mu$ (sauf dans le cas de mésons $\pi$ reconnus par désintégration $\pi - \mu - e$).

Les particules secondaires sont identifiées par les méthodes d'ionisation — parcours résiduel — diffusion coulombienne multiple. La présence d'électrons, de mésons $\pi$ et de protons relativistes non discernables par rapport à la composante pénétrante affecte l'estimation du flux de mésons $\mu$ relativistes d'une erreur inférieure à 5 % (on peut définir une limite supérieure de la proportion de mésons $\pi$ et de protons relativistes en leur attribuant toutes les

étoiles à primaire chargé enregistrées sous terre : 9. Dans le cas des mésons $\pi$ par exemple, le libre parcours défini par Morrish ([6]) pour la création d'étoiles comportant au moins trois branches, par des mésons $\pi$ de 200 MeV : $\lambda = 115$ cm, conduirait dans cette hypothèse à $\alpha_\pi < 0,5$ %, compte tenu de la longueur totale de particules relativistes).

Le tableau suivant résume nos résultats :

| Niveau. | Nombre de protons isolés ($I > 1,5\, I_0$) ($N_p$). | Nombre de mésons $\pi$ isolés ($I > 1,5\, I_0$) ($N_\pi$). | $F_p$. | $F_\pi$. |
|---|---|---|---|---|
| $h_1 = -$ 300 m d'eau...... | 95 | 32 | $80.10^{-5}$ | $27.10^{-5}$ |
| $h_2 = -$ 580 m » ...... | 64 | 24 | 115 » | 43 » |
| $h_3 = -$ 1 280 m » ...... | 20 | 8 | 125 » | 49 » |

Les rapports des fréquences relatives sont donc :

$$(1^\circ)\quad \left\{ \begin{aligned} \frac{(F_p)_{h_2}}{(F_p)_{h_1}} &= 1,45 \pm 0,32. \\ \frac{(F_\pi)_{h_2}}{(F_\pi)_{h_1}} &= 1,59 \pm 0,60. \end{aligned} \right.$$

(Nous admettons des fluctuations en $\sqrt{N}$ sur $N_p$ et $N_\pi$.)

$$(2^\circ)\quad \left\{ \begin{aligned} \frac{(F_p)_{h_3}}{(F_p)_{h_1}} &= 1,56 \pm 0,46, \\ \frac{(F_\pi)_{h_3}}{(F_\pi)_{h_1}} &= 1,81 \pm 1,00. \end{aligned} \right.$$

Il est intéressant de comparer ces rapports avec les rapports des sections efficaces $\sigma_\mu$ théoriques, déduites de la théorie photonucléaire de Williams-Weizsäcker ([7]) (loi de variation en $\{\text{Log}(E/m_\mu c^2)\}^2$) : compte tenu de la contribution des mésons $\pi$ réels et virtuels à la formation des étoiles de mésons $\mu$.

$$\frac{\sigma_{h_2}}{\sigma_{h_1}} = 1,20, \qquad \frac{\sigma_{h_3}}{\sigma_{h_1}} = 1,45.$$

En réalité, et bien que nous n'ayons pas décelé une croissance de la multiplicité moyenne des secondaires d'étoiles, ni de modification sensible du spectre d'énergie des protons ou des mésons $\pi$ avec $h$, la multiplicité et l'énergie moyenne des protons et des mésons $\pi$ créés sous terre sont susceptibles de croître légèrement avec l'énergie moyenne des mésons $\mu$, et de déterminer, indépendamment de $\sigma_\mu$, une variation des fréquences relatives $F_p$ et $F_\pi$.

Les rapports $(F_{p.\pi})_{h_2, h_3}/(F_{p.\pi})_{h_1}$ définiraient donc plutôt une limite supérieure de la loi de variation de la section efficace $\sigma_\mu$.

(*) Séance du 21 janvier 1957.

(1) L. et M. AVAN. *Comptes rendus*. 241, 1955, p. 1122.

(2) *Comptes rendus*. 244, 1957, p. 450.

(3) E. P. GEORGE. *Proc. Phys. Soc.* A., 69, 1956, p. 110.

(4) S. HAYAKAWA. *Phys. Rev.*, 84, 1951, p. 37.

(5) E. P. GEORGE et Y. EVANS. *Proc. Phys. Soc.*, A. 63, 1951, p. 1248; 64, 1951, p. 193.

A. H. MORRISH. *Phil. Mag.*, 45, 1954, p. 47.

(7) C. V. WEIZSÄCKER et E. J. WILLIAMS. *Z. Phys.*, 88, 1934, p. 612.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Détermination des énergies d'association par l'étude des spectres électroniques d'absorption dans les solvants mixtes.* Note (*) de M. **LOUIS BELLON**, présentée par M. Paul Pascal.

La méthode généralement utilisée est la méthode de Hildebrand et Benesi (1). Dans cette méthode l'énergie d'association d'un soluté B avec un solvant actif A se déduit de l'étude des spectres de B dans des solvants mixtes A, S; S étant un solvant inerte.

L'enthalpie libre $\Delta G$ et l'enthalpie $\Delta H$ de la réaction

$$A + B \rightleftharpoons AB$$

se calculent à partir de la constante K de cet équilibre. Pour les solutions de non-électrolytes on remplace habituellement les activités par les fractions molaires dans l'expression de K, ce qui revient à admettre

(a) $$\frac{\gamma_{AB}}{\gamma_A \gamma_B} = 1$$

pour le calcul de $\Delta G$, les $\gamma$ représentant les coefficients d'activité dans le système symétrique de référence.

(b) pour le calcul de $\Delta H$ $$\frac{\partial}{\partial T} \log \frac{\gamma_{AB}}{\gamma_A \gamma_B} = 0$$

L'étude des solutions étendues montre que cette approximation conduit à des erreurs qui ne sont pas toujours négligeables (surtout lorsqu'il s'agit des réactions d'association moléculaires).

D'autre part l'enthalpie $\Delta H$ ainsi déterminée en phase liquide a une signification très différente de l'enthalpie d'association déterminée en phase vapeur.

C'est pourquoi nous proposons une autre méthode d'interprétation des spectres dans les solvants mixtes, applicable dans les cas suivants :

1° Les molécules A, B, S sont de dimensions et de formes suffisamment voisines pour qu'on puisse admettre que dans les solutions (A, B, S) chaque molécule soit entourée du même nombre $z$ de premières voisines;

2° Les conditions expérimentales sont telles que la seule association à envi-

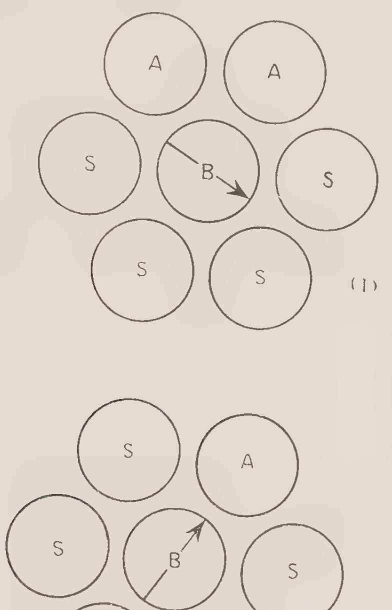
sager est l'association

$$A + B \rightleftharpoons AB,$$

à l'exclusion de toutes réactions d'association du type

$$A + A \rightleftharpoons A_2, \qquad A + S \rightleftharpoons AS \quad \text{ou} \quad B + B \rightleftharpoons B_2, \qquad \ldots.$$

Dans une solution ternaire (A, B, S), $x_B$ étant toujours beaucoup plus petit que un (de l'ordre de $10^{-4}$) chaque molécule B est située dans une cage formée uniquement de molécules A et S. La probabilité d'existence de cages contenant deux molécules B étant négligeable.




Nous supposerons que l'énergie potentielle de la molécule B se sépare en deux termes

$$E = E'(x, y, z) + E''(\Theta, \varphi),$$

$x$, $y$, $z$, coordonnées de gravité de la molécule; $\Theta$, $\varphi$, paramètres fixant la direction de son moment dipolaire. Nous généraliserons la théorie du « smoothed potentiel » en admettant que $E'(x, y, z) = \text{const.}$ ce qui revient à dire que l'énergie potentielle de la molécule B à l'intérieur de sa cage dépend uniquement de son orientation. Cette énergie $E''$ qui n'est qu'une fraction de l'énergie totale d'interaction doit jouer un rôle important dans l'étude de l'état liquide; suivant que ses variations en fonction de $\Theta$ et $\varphi$ seront beaucoup plus

petites ou beaucoup plus grandes que $kT$ [1] il y aura liberté de rotation pour B ou au contraire association. Considérons une molécule B placée à l'intérieur d'une cage formée de molécules A et S (*fig.* 2).

Nous désignerons par $\Delta E''$ l'énergie à fournir à cette molécule B pour l'amener d'une position (1) à la position (2), c'est-à-dire pour la faire passer d'un état voisin de celui d'une molécule B dissoute dans S pur [2], à un état voisin de celui d'une molécule B dissoute dans A pur; c'est-à-dire pratiquement associée à A.

Dans une solution de B dans un solvant mixte (A, S) le rapport des fractions molaires des molécules B associées à A : $x_{AB}$, à celui des molécules non associées : $x_{B(S)}$ vérifie la relation

$$\frac{x_{AB}}{x_{B(S)}} = \frac{x_A^\star}{x_S^\star}\frac{1}{z}e^{-\frac{\Delta E''}{kT}}.$$

Le rapport $(x_{AB})/(x_{B(S)})$ est déterminé à partir des spectres ultraviolets par une méthode graphique qui sera exposée ultérieurement.

$x_A^\star$ et $x_S^\star$ sont les fractions molaires de A et S du voisinage immédiat de B.

L'expérience montre que $(x_A^\star)/(x_S^\star) > (x_A)/(x_S)$, on a posé

$$\frac{x_A^\star}{x_S^\star} = \frac{x_A}{x_S}e^{-\frac{\Delta E''}{kT}},$$

ce qui conduit à

$$\frac{x^{AB}}{x_{B(S)}} = \frac{x_A}{x_S}\frac{1}{z}e^{-\frac{2\Delta E''}{kT}}.$$

Dans le cas de l'association par liaison —O—H....O, nous avons obtenu les résultats suivants pour $-\Delta E''$, en kcal-mole$^{-1}$.

| B. / A.......... | Dioxane. | Oxyde isopropyle. | Iso-propanol. | Cyclo-hexanol. | |
|---|---|---|---|---|---|
| Acide benzoïque | 2,25 | 2,25 | 2,66 | 2,62 | |
| *p*-chlorophénol | 2,30 | 2,36 | 2,40 | 2,37 | |
| *p*-crésol | 2,13 | 2,18 | 2,0 | 2,26 | |
| *o*-chlorophénol | 1,65 | – | 1,76 | – | |
| Hydroquinone | 2,30 | 2,20 | 2,27 | 2,20 | pour le complexe 1–1 |
| Résorcine | 2,05 | 1,98 | 1,97 | 2,13 | pour le complexe 1–1 |

Le solvant inerte S est dans tous les cas le cyclohexane. L'ensemble des résultats obtenus sur l'association moléculaire fera l'objet d'une publication ultérieure.

(*) Séance du 21 janvier 1957.

(1) $k$, constante de Boltzmann.

(2) Nous désignerons cet état par la notation B($s$).

(3) *J. Amer. Chem. Soc.*, 71, 1949, p. 2704.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude calorimétrique de la décomposition thermique du monohydrate d'alumine*. Note de M. **Max Michel**, présentée par M. Paul Pascal.

Nous avons déterminé antérieurement ([1]) la chaleur de déshydratation des trihydrates d'alumine, hydrargillite et bayerite, en utilisant à cet effet un microcalorimètre E. Calvet, adapté à l'emploi des moyennes températures, et effectué la déshydratation à 210 et 230° C.

Dans le présent travail nous avons étudié le fonctionnement du même appareil dans un domaine de température notablement plus élevé et nous avons choisi pour celà de déterminer la chaleur absorbée par la déshydratation de la boehmite $Al_2O_3$, $H_2O$, déshydratation qui se produit au-dessus de 500 C°.

Le mode opératoire comportait toujours, après l'introduction de la prise d'essai dans le tube-laboratoire en quartz du calorimètre, la stabilisation de l'appareil à une température un peu inférieure à celle de la décomposition commençante, puis, sans modifier cette température, sa mise sous vide poussé ($10^{-2}$ mm de Hg), ce qui déclenchait immédiatement la déshydratation.

Nous avons opéré sur deux échantillons de boehmite provenant des laboratoires de la Compagnie Péchiney.

Tous deux étaient des produits très fins (microcristaux lamellaires dont la plus grande dimension était de l'ordre du micron) qui avaient été préparés par chauffage d'une hydrargillite très fine en autoclave à 180°, en présence d'eau.

La prise d'essai (environ 200 mg) étant introduite dans la cellule-laboratoire du microcalorimètre, on stabilisait à 500° C la température de ce dernier et l'on mettait l'appareil sous vide comme indiqué plus haut. Sur le circuit du vide on avait disposé des tubes absorbeurs à $P_2O_5$ dont l'augmentation de poids indiquait la quantité d'eau libérée au cours de la déshydratation. L'expérience était arrêtée dès que cette augmentation devenait nulle, ce qui demandait environ 6 h.

On étudiait alors la courbe enregistrée qui présentait un renflement endothermique important représentant la chaleur absorbée par la déshydratation. Le planimétrage de cette courbe permettait d'évaluer cette quantité de chaleur. Plusieurs essais ont été effectués sur chaque échantillon en suivant cette technique. Les résultats étaient d'une concordance satisfaisante. En les exprimant en kilocalories par molécule d'eau enlevée et en les ramenant aux conditions normales de température et de pression, ils ont été en moyenne de — 20,3 kcal pour le premier échantillon et de — 20,5 pour le second.

La chaleur de déshydratation de la boehmite serait donc voisine de 17 kcal/mole, la décomposition thermique étant effectuée à 500° et conduisant à un état final caractérisé par la présence à peu près exclusive d'alumine de transition γ ([2]).

M. MICHEL. *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 73.
([2]) R. TERTIAN et D. PAPÉE. *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 1575.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude, par diffraction électronique, de la nitruration du nickel.* Note (*) de M. **JEAN-JACQUES TRILLAT**, M^mes **LÉA TERTIAN** et **CHRISTIANE LECOMTE**, présentée par M. Georges Chaudron.

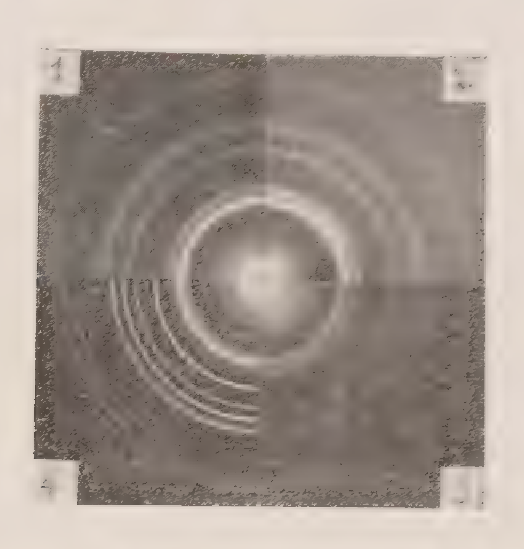
Des expériences ont été effectuées en faisant agir, à des températures différentes, du gaz ammoniac sur des films minces de nickel. A basse température (150-200°C), l'azote s'insère dans le réseau cubique à faces centrées du nickel en dilatant simplement sa maille; au-dessus de 200°C, le réseau devient hexagonal compact et correspond vraisemblablement à la formation d'un nitrure de nickel.

Dans une Note antérieure ([1]), nous avons montré que, sous l'influence d'un bombardement par les ions azote et oxygène de l'air, le nickel de réseau cubique à faces centrées se transforme en une variété à réseau hexagonal. Cette variété chauffée dans le vide, redonne rapidement le nickel cubique ordinaire.

A la suite d'une remarque de H. P. Rooksby, nous avons été amenés à entreprendre d'autres expériences qui nous conduisent à la conclusion que la forme hexagonale observée serait due en réalité à la formation d'une solution solide d'insertion de formule approximative $Ni_3N$, dont K. H. Jack ([2]) et R. Bernier et A. Michel ([3]) ont signalé l'existence. Dans ces expériences, nous avons utilisé le procédé consistant à faire passer un courant de gaz ammoniac sur une préparation de Ni cubique à faces centrées obtenue par évaporation thermique sous vide et déposée sur une membrane de parlodion (*fig.* 1). Le film très mince de nickel, destiné à l'examen par diffraction électronique, est placé dans un four à température contrôlée; après balayage soigné par l'ammoniac, la préparation est maintenue des temps variables (de 15 mn à 4 h) dans le courant gazeux à des températures comprises entre 150 et 500°C. Après refroidissement, elle est examinée en diffraction électronique par la méthode de transmission.

Pour des températures comprises entre 200 et 500° C, on constate toujours l'apparition du réseau hexagonal précédemment décrit ($a = 2{,}66$ Å, $c/a = 1{,}63$) dont les paramètres sont identiques à ceux indiqués par R. Bernier ([3]) et Le Clerc et A. Michel ([4]) pour le nitrure $Ni_3N$; de plus, apparaissent quelques anneaux de diffraction dont il nous a été impossible jusqu'ici de déterminer l'origine (*fig.* 4).

Pour des températures inférieures à 200° C, on observe encore à 175° C la formation du réseau hexagonal, accompagné cette fois d'anneaux correspondant à un réseau cubique à faces centrées de maille $a = 3,72$ Å (*fig.* 3), donc nettement supérieure à celle du nickel ordinaire ($a = 3,52$ Å) (*fig.* 1). A 150° C, le réseau hexagonal n'apparaît plus, mais on obtient seulement le diagramme d'un réseau cubique à faces centrées de maille intermédiaire $a = 3,62$ Å (*fig.* 2).




Il est donc vraisemblable que l'azote provenant du craquage de l'ammoniac pénètre progressivement par diffusion dans la maille du nickel, en provoquant une dilatation de la maille cubique jusqu'à une valeur limite ($a = 3,72$ Å) pour laquelle l'arrangement hexagonal apparaît. Il n'est pas impossible — mais cela reste à vérifier — qu'on atteigne ainsi une structure du type NaCl en formant NiN par un mécanisme analogue à celui qui préside à la formation de PdH.

La nitruration débute donc par une solution solide d'insertion d'azote dans le nickel qui provoque une augmentation du paramètre; la saturation se produisant, les atomes de nickel se regroupent en un assemblage hexagonal compact. Il convient en effet de remarquer que c'est justement pour cette valeur limite de $a = 3,72$ Å que $d_{(111)}$ (phase cubique) $= d_{(002)}$ (phase hexagonale), comme cela se produit lorsqu'un même élément peut prendre indifféremment la structure cubique à faces centrées ou hexagonale compacte.

Des expériences effectuées cette fois par chauffage de films minces de nickel dans un courant d'azote pur ne montrent pas la présence du nitrure; ceci peut être attribué au fait que l'azote sous cette forme est beaucoup moins actif que lorsqu'il provient du craquage de l'ammoniac.

Nous avons enfin cherché à contrôler nos précédentes recherches concer-

nant l'évolution thermique du composé hexagonal. En chauffant progressivement dans le vide du diffractographe ($3.10^{-4}$ mm) les différentes préparations obtenues par action de $NH_3$, on constate que le composé hexagonal redonne le nickel cubique ordinaire ($a = 3{,}52$ Å) et un peu d'oxyde NiO. Le nickel à maille cubique dilatée ($a = 3{,}72$ Å) se transforme d'abord en le composé hexagonal, puis celui-ci se détruit en donnant le Ni cubique à faces centrées ordinaire; par chauffage, les atomes d'azote déjà insérés sous forme d'une solution solide provoquent un changement dans l'organisation des atomes de nickel qui adoptent une répartition hexagonale compacte, permettant un pourcentage d'azote inséré plus important. Il y a donc d'abord nitruration du nickel dans le système cubique à faces centrées avant passage en la phase hexagonale, qui admet à la limite un atome d'azote pour trois atomes de nickel.

Ces résultats ont été vérifiés également par des enregistrements continus obtenus par la méthode que nous avons décrite antérieurement (5).

(*) Séance du 21 janvier 1957.

(1) J.-J. Trillat, L. Tertian et N. Terao, *Comptes rendus*, **243**, 1956, p. 666.

(2) *Acta Cryst.*, **3**, 1950, p. 392.

(3) R. Bernier, *Ann. Chim.*, [12], **6**, 1951, p. 104; *Comptes rendus*, **243**, 1956, p. 373; *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **16**, 1949, p. 199.

(4) *Comptes rendus*, **208**, 1939, p. 1583.

(5) J.-J. Trillat et N. Takahashi, *Comptes rendus*, **236**, 1953, p. 790; *Acta Cryst.*, **7**, 1954, p. 15.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Contribution à l'étude de l'onctuosité et de la constante diélectrique de lubrifiants en présence d'anhydride sulfureux* ($SO_2$) *en fonction de la pression.* Note (*) de MM. **Grégoire Volovick** et **Flavien Lazarre**, transmise par M. René Thiry.

Étude des variations de l'onctuosité $\varphi(F - f)/F$ et de la constante diélectrique des lubrifiants en présence d'un milieu gazeux constitué par l'anhydride sulfureux ($SO_2$) en fonction du temps à différentes pressions.

Dans le présent travail sur la variation de l'onctuosité des huiles de graissage pour les machines frigorifiques (1), (2), (3), (4), (5), (6), (7), nous avons étudié comment varie cette onctuosité $\varphi$ à différentes pressions $p$ du gaz frigorigène anhydride sulfureux ($SO_2$). L'un des facteurs agissant sur l'onctuosité étant le moment électrique du lubrifiant qui baigne les pièces mobiles, nous avons essayé de voir comment varie le pouvoir inducteur spécifique du couple huile + gaz frigorigène.

Les mesures des constantes diélectriques du couple huile + gaz frigorigène ont été faites à 25° C par la méthode de pont en courant alternatif décrite dans une Note précédente (5), mais à une fréquence de 1 Mc.

Les résultats sont donnés dans les tableaux ci-dessous pour différentes pressions de $SO^2$.

| | | Constantes diélectriques. | | | Onctuosité. | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | Huile naphténique. | | Huile paraffinique. | |
| Pression (mmHg). | Temps (h). | Huile Irak + $SO_2$. | Huile naphté-nique + $SO_2$. | Huile paraf-finique + $SO_2$. | Air. | $SO_2$. | Air. | $SO_2$. |
| 15..... | 1/2 | – | – | – | 0,348 | – | 0,640 | 0,640 |
| 150..... | 1/2 | – | – | – | 0.310 | – | 0.600 | – |
| 760..... | 1 | – | – | – | 0.280 | 0.06 | 0.550 | 0.550 |
| 1 200..... | 24 | 2,29 | 2,37 | 2,66 | » | – | » | – |
| 1 700..... | » | 2,34 | 2.46 | 2,78 | » | – | » | – |
| 2 100..... | » | 2,41 | 2,54 | 2,84 | » | – | » | – |
| 2 600..... | » | 2.52 | 2.66 | 3.05 | » | – | » | |

A la pression atmosphérique en présence d'air, la valeur de la constante diélectrique de l'huile naphténique est de 2,31, celle de l'huile d'Irak est de 2,27, celle de l'huile paraffinique est de 2,64.

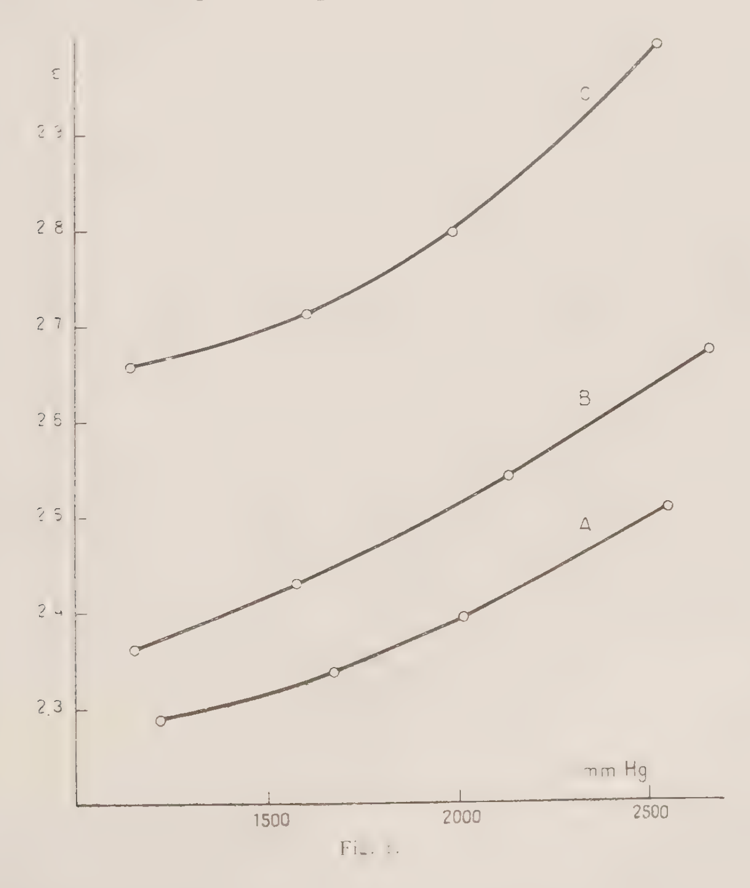


Fig. 1.

Les courbes de la figure 1 donnent les constantes diélectriques pour le lubrifiant incongelable (naphténique) + $SO_2$ (courbe B) et, à titre de

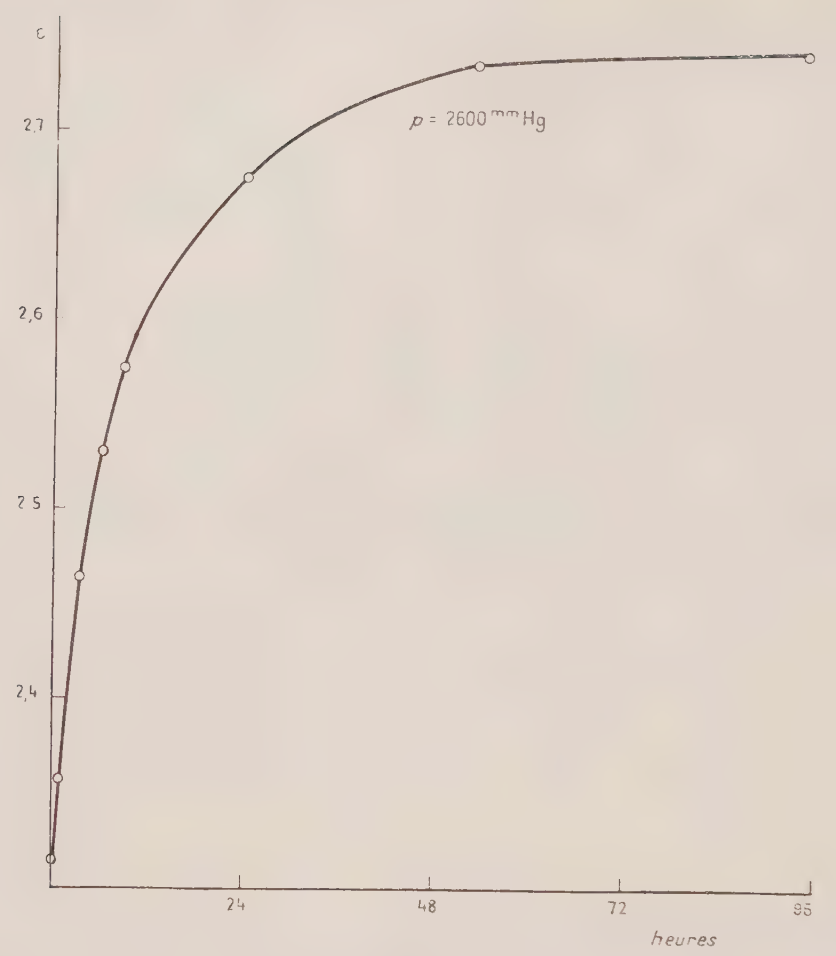

ε
2,7
2,6
2,5
2,4
p = 2600 mm Hg
24
48
72
95
heures

Fig. 2.

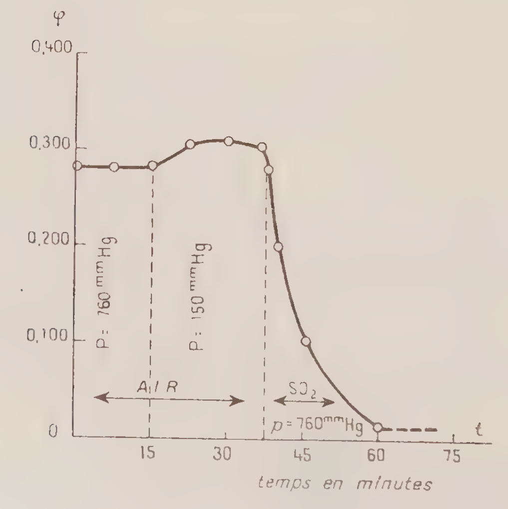

φ
0,400
0,300
0,200
0,100
0
p : 760 mm Hg
p : 150 mm Hg
AIR
SO2
p = 760 mm Hg
t
15
30
45
60
75
temps en minutes

Fig. 3.

comparaison, une huile raffinée en provenance d'Irak (courbe A) et une huile de paraffine (courbe C). Les valeurs données sont celles qui ont été obtenues au bout de 24 h d'application de la pression du gaz. La courbe de la figure 2 donne un exemple de la variation de $\varepsilon$ en fonction du temps (huile naphténique) sous pression de 2 600 mm de Hg de $SO_2$. La courbe de la figure 3 donne la variation de l'onctuosité $\varphi$ en fonction du temps d'huile naphténique en présence d'anhydride sulfureux ($SO_2$) étudiée en détail précédemment [4].

*Remarque.* — Il faut noter ici que l'onctuosité décroît en fonction du temps, en passant par plusieurs paliers provisoires pour enfin aboutir au palier définitif au bout de 50 à 60 mn. Le phénomène est irréversible.

On, constate aussi bien pour les constantes diélectriques que pour l'onctuosité, une variation rapide en fonction du temps.

(*) Séance du 21 janvier 1957.

(1) *Voir* VOLOVICK, *Groupement Français pour le développement des recherches aéronautiques*. Note technique n° 23.

(2) *Comptes rendus*, **227**, 1948, p. 1354.

(3) *Comptes rendus*, **234**, 1952, p. 916.

(4) *Comptes rendus*, **237**, 1953, p. 459.

(5) *Comptes rendus*, **240**, 1955, p. 302.

(6) *Comptes rendus*, **241**, 1955, p. 483.

(7) *Comptes rendus*, **242**, 1956, p. 1986.

ÉLECTROCHIMIE. — *Sur une possibilité de calcul de la quantité d'eau fixée par les ions d'un sel.* Note (*) de Mme **GENEVIÈVE DARMOIS**, présentée par M. Eugène Darmois.

Il n'est pas douteux que les ions sont hydratés dans une solution aqueuse d'un sel. Toutefois les procédés indiqués jusqu'ici pour le calcul de l'eau ainsi fixée donnent des résultats très variables. Un procédé assez direct de mesure de l'activité du solvant consiste en la détermination de la pression de vapeur. On sait que celle-ci n'est pas égale à la pression de vapeur du solvant pur. La baisse de pression est donnée, pour une solution idéale, par la loi tonométrique de Raoult :

$$p = p_0 \frac{n_1}{n_1 + n_2} = p_0 x_1,$$

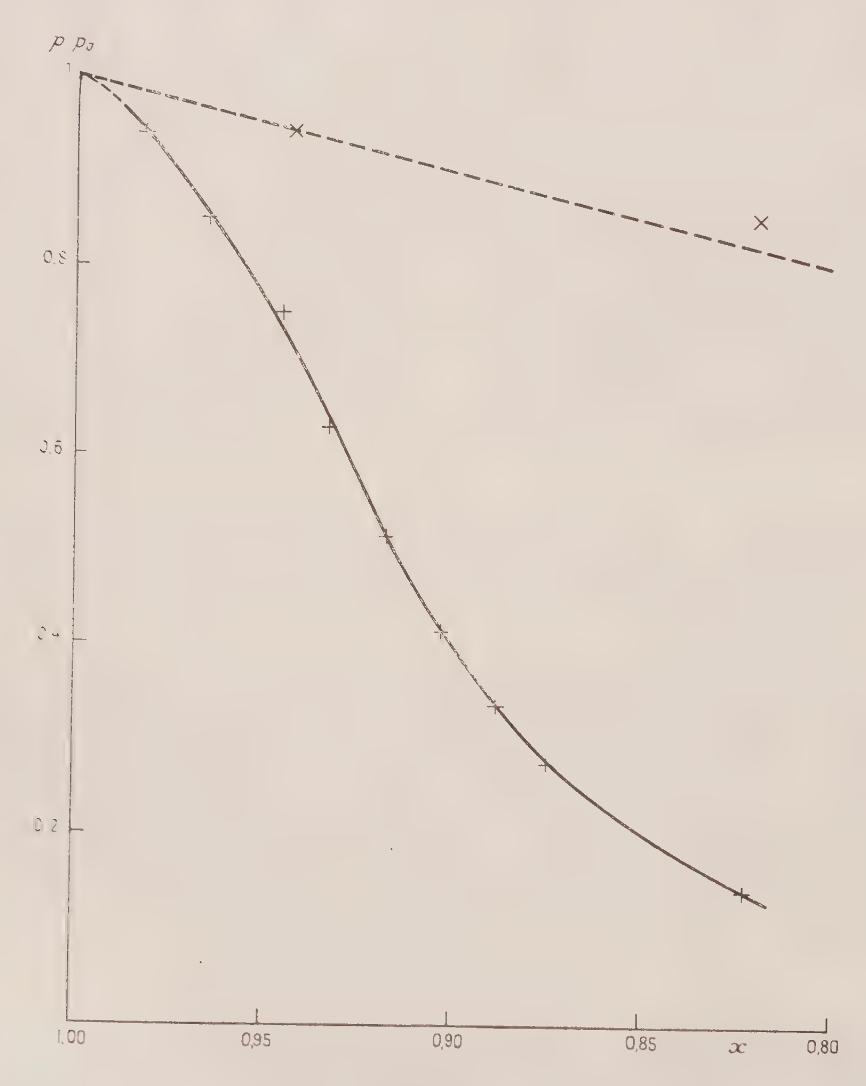
$p_0$, pression de vapeur du solvant pur; $p$, pression de vapeur de la solution; $n_1$, nombre de moles de solvant mélangées à $n_2$ moles de corps dissous.

Les tables critiques de constantes donnent, pour un certain nombre de sels, à différentes températures, les valeurs du rapport $R = 100 (p_0 - p)/p_0 m$, où $m$ est la molarité de la solution, nombre de moles dissoutes dans 1000 g

d'eau (55,5 moles). Le tableau suivant reproduit, pour les solutions aqueuses de $CaCl_2$ à 40° C les valeurs de *m* et de R; on a calculé $x_1$ et $p/p_0$.

| *m*..... | 1. | 2. | 3. | 4. | 5. | 6. | 7. | 8. | 12. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| R........ | 5,75 | 7,37 | 8,35 | 9,15 | 9,70 | 9,76 | 9,49 | 9,02 | 7,14 |
| $x_1$....... | 0,982 | 0,965 | 0,945 | 0,933 | 0,917 | 0,902 | 0,888 | 0,874 | 0,822 |
| $\frac{p}{p_0}$........ | 0,942 | 0,853 | 0,75 | 0,634 | 0,515 | 0,414 | 0,336 | 0,278 | 0,143 |

Le graphique de la figure montre que $p/p_0$ est très différent de $x_1$; en pointillé, on a tracé la droite qui correspond à la loi de Raoult. Les




solutions sont donc loin d'être idéales. La courbe expérimentale devrait être tangente à la droite de Raoult; si cela a lieu, c'est en tout cas pour les très faibles concentrations.

Pourquoi les solutions ne sont-elles pas idéales ? On sait que les théories modernes des électrolytes forts en voient la cause dans les interactions entre les ions; il n'a pas été beaucoup question jusqu'ici des interactions solvant-corps dissous; l'hydratation des ions est une conséquence de cette dernière interaction. Cette hydratation doit avoir pour effet de faire varier le rapport molaire $x_1$ du solvant. Nous supposerons qu'une mole de sel fixe $n$ moles d'eau; le nombre des moles d'eau « libre » est ainsi $55,5 - nm$, d'où

$$x_1 = \frac{55,5 - nm}{55,5 - nm + m}.$$

Nous supposerons alors que la *loi de Raoult s'applique, compte tenu de cette correction sur* $x_1$. Appelons $f(m)$ la quantité R; on a

$$(1) \qquad \frac{p_0 - p}{p_0 m} = \frac{f(m)}{100} = \frac{1}{55,5 - nm + m}, \qquad \text{soit} \quad n = 1 + \frac{55,5}{m} - \frac{100}{m\,f(m)}.$$

Les tableaux suivants renferment, pour divers sels dissous, les valeurs de $n$ calculées par (1).

KCl à 25°.

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| *m* | 0,5 | 1 | 2 | 2,5 | 7,0 | 7,5 |
| *n* | 48,9 | 24,9 | 12,95 | 19,62 | 4,66 | 4,43 |
| *nm* | 24,45 | 24,9 | 25,9 | 26,5 | 32,6 | 33,2 |

NaCl à 25°.

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| *m* | 0,4 | 1 | 2 | 5 | 6 |
| *n* | 63,3 | 26,2 | 14,1 | 6,94 | 6,08 |
| *nm* | 25,3 | 26,2 | 28,26 | 34,7 | 36,5 |

NaCl à 100°.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| *m* | 2,5 | 4,0 | 5 | 6,7 |
| *n* | 11,68 | 7,98 | 6,78 | 4,44 |
| *nm* | 29,2 | 32,0 | 33,9 | 29,7 |

$SO_4Na_2$ à 100°.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| *m* | 0,5 | 1 | 2 | 3 |
| *n* | 52,0 | 26,0 | 13,27 | 8,34 |
| *nm* | 26,0 | 26,0 | 26,5 | 25,0 |

LiCl à 0°.

| | | | |
|---|---|---|---|
| *m* | 3,5 | 5 | 10 |
| *n* | 10,58 | 8,26 | 4,73 |
| *mn* | 37,03 | 41,3 | 47,3 |

LiCl à 100°.

| | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| *m* | 1 | 4 | 6 | 8 | 9 | 10 | 12 | 15 | 23 |
| *n* | 36,9 | 9,17 | 6,80 | 5,51 | 5,05 | 4,64 | 3,96 | 3,28 | 2,23 |
| *nm* | 36,9 | 36,7 | 40,8 | 44,1 | 45,5 | 46,4 | 47,5 | 49,2 | 51,3 |

$CaCl_2$ à 0°.

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| *m* .......... | 2,5 | 3,5 | 5 | 6 | 7 | 11 |
| *n* ........... | 18,34 | 13,75 | 10,13 | 8,68 | 7,58 | 4,92 |
| *nm* ......... | 45,85 | 48,1 | 50,65 | 52,0 | 53,1 | 54,1 |

$CaCl_2$ à 40°.

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| *m* .......... | 1 | 3 | 5 | 6 | 7 | 8 | 12 |
| *n* ........... | 39,1 | 46,5 | 10,04 | 8,54 | 7,43 | 6,56 | 4,40 |
| *nm* ......... | 39,1 | 46,5 | 50,2 | 51,2 | 52,0 | 52,5 | 52,8 |

$CaCl_2$ à 100°.

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| *m* ................ | 1 | 3 | 6 | 9 | 14 |
| *n* ................. | 36,5 | 14,9 | 8,27 | 5,67 | 3,71 |
| *nm* ............... | 36,5 | 44,7 | 49,6 | 51,0 | 52,0 |

$CaCl_2$ à 130°.

| | | | |
|---|---|---|---|
| *m* ................ | 8,0 | 12,5 | 14,0 |
| *n* ................. | 5,18 | 3,93 | 3,66 |
| *nm* ............... | 41,4 | 49,1 | 51,2 |

$CaI_2$ à 0°.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| *m* ................ | 1 | 2 | 5 | 7 |
| *n* ................. | 34,3 | 19,42 | 9,33 | 7,00 |
| *nm* ............... | 34,3 | 38,8 | 46,6 | 49,0 |

Le produit *mn* désigne dans ces tableaux l'eau fixée par les ions; on voit que, dans certains cas ($CaCl_2$), c'est presque la totalité de l'eau disponible. L'eau « libre » doit être en quantité très faible; les calculs précédents ont négligé l'interaction ionique; *n* est, de ce fait, une limite supérieure.

(*) Séance du 21 janvier 1957.

CHIMIE DES MACROMOLÉCULES. — *Sur le caoutchouc greffé par le polyméthacrylate de méthyle. Longueur des chaînes latérales.* Note de MM. **Albert Banderet** et **Waldemar Kobryner**, présentée par M. Paul Pascal.

Étude d'un caoutchouc sur lequel du polyméthacrylate de méthyle a été greffé.
Une méthode de dégradation ne touchant que la chaîne polyisoprénique, permet de détacher les greffons de polyméthacrylate de méthyle sans trop les altérer.
Il apparaît que les greffons sont à peine plus courts que les chaînes de polyméthacrylate de méthyle libre formé au sein du milieu réactionnel.

La polymérisation du méthacrylate de méthyle au sein d'une solution ou d'une émulsion du caoutchouc (latex) en présence d'un catalyseur conduit à la formation d'un polymère greffé [1], [2] [3], [4], [5].

Les différents auteurs ont montré que la molécule ainsi modifiée est constituée par un tronc formé par la chaîne polyisoprénique sur laquelle

se trouvent fixées les chaînes latérales du polyméthacrylate de méthyle (P. M. M.). Ils ont également indiqué qu'au cours de la réaction une partie de méthacrylate de méthyle polymérise librement, ce qui conduit à la formation d'un mélange constitué par le polymère greffé, le P. M. M. libre et les restes du caoutchouc n'ayant pas réagi.

Nous avons été amenés à préciser la constitution de ces produits et à mettre au point dans ce but une méthode d'analyse basée sur les observations suivantes :

On sait que le caoutchouc est insoluble dans l'acétone qui dissout le P. M. M.

Par ailleurs nous avons vérifié que l'ozone attaque quantitativement la molécule du caoutchouc en solution dans le chloroforme même à basse température (en donnant des ozonides décomposables par l'eau). Il suffit d'avoir, en fin de réaction, un très faible excès d'ozone, colorant la solution en bleu pâle, pour être assuré d'avoir une réaction totale.

Dans ces conditions le P. M. M. n'est que faiblement attaqué. Ainsi, un mélange constitué de caoutchouc et de P. M. M. pur d'une viscosité intrinsèque $[\eta] = 150$ dans le chloroforme, a été traité de cette façon. Après la réaction, le caoutchouc est détruit et le P. M. M. récupéré a une viscosité intrinsèque $[\eta] = 122$; le rapport des poids moléculaires correspondants est de 0,78.

Nous avons utilisé pour notre travail un polymère greffé, préparé industriellement en émulsion à la B. R. P. R. A. [6] sous la dénomination MG 50 [5], [6], [7], [8].

Ce produit est soumis à une extraction continue à chaud par l'acétone (29,5 % de son poids initial P est ainsi dissout). De cet extrait acétonique on reprécipite le P. M. M. (26,5 % de P.), le reste étant constitué par des résines du caoutchouc de départ, émulsifiant, etc., qui restent en solution. On a du reste vérifié que l'extraction du P. M. M. est totale en appliquant à la fraction insoluble dans l'acétone une autre méthode de séparation qui repose sur la précipitation sélective des constituants du mélange [2].

Le P. M. M. ainsi obtenu est soigneusement purifié par plusieurs dissolutions et précipitations dans différents couples solvant-précipitant. Ce produit (soit 93,5 % du P. M. M. brut) présente le spectre infrarouge du P. M. M. pur et ne réagit qu'à peine avec le brome (en solution dans $CHCl_3$).

On peut donc admettre qu'il s'agit du P. M. M. formé au sein du caoutchouc et physiquement mélangé avec lui.

La fraction insoluble dans l'acétone (70,5 % de P) est soumise à l'ozonolyse dans les conditions précitées.

Après la réaction, la viscosité spécifique $[\eta]$ du polymère isolé ayant

résisté à l'ozone (21,9 % du P.) est de 77 dans le benzène et son spectre infrarouge est celui du P. M. M. pur.

Il est donc raisonnable d'admettre qu'il représente les chaînes latérales, libérées par la destruction de la molécule de caoutchouc.

On peut traduire $[\eta]$ en poids moléculaire grâce à la formule (9)

$$[\eta] = 8,35 . 10^{-3} M^{0,73},$$

soit un poids moléculaire de 270 000. Si l'on tient compte de l'expérience témoin citée, on doit majorer ce résultat du coefficient 1/0,78, ce qui nous amène à un poids moléculaire de 350 000.

Le P. M. M. libre présente une $[\eta]$ de 106 dans le benzène, ce qui correspond au poids moléculaire de 418 000.

Il apparaît donc que les greffes ont un poids moléculaire moyen à peine inférieur au poids moléculaire du P. M. M. formé au sein de la masse réactionnelle mais non fixé sur le caoutchouc.

Ce résultat est contraire aux indications de la bibliographie (2), (3), (4) qui annonce des greffons courts seulement (poids moléculaire 6 000).

L'étude de la répartition des poids moléculaires dans le P. M. M. libre et dans les chaînes de P. M. M. fixées est en cours.

(1) P. Compagnon et J. Le Bras, *Comptes rendus*, **212**, 1941, p. 616.

(2) F. M. Merett, *Trans. Far. Soc.*, **50**, 1954, p. 759.

(3) F. M. Merett, *Simposio Internazionale di Chimica Mocromoleculare*, Torino, 1954, p. 279.

(4) G. F. Bloomfield, F. M. Merett, F. S. Popham et P. Mc Swift, *Proceedings of the third rubber tech. Conf.*, 1954, p. 185.

(5) G. F. Bloomfield et P. Mc. L. Swift, *J. Appl. Chem.*, **5**, 1955, p. 609.

(6) The British Rubber Producers Research Association.

(7) *B. R. P. R. A.*, Heveaplus M, 1954.

(8) *Rubber Developments*, **9**, 1956, p. 2.

(9) G. V. Schulz et Mayerhoff, *Makromolekulare Chemie*, **317**, 1952.

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Sur l'extinction des flammes à grande vitesse de propagation par les substances pulvérisées.* Note de MM. **Robert Bouchet**, **Ralph Delbourgo** et **Paul Laffitte**, présentée par M. Paul Pascal.

A l'aide d'oxalate de potassium pulvérisé et dans certaines conditions expérimentales, il est possible d'obtenir l'extinction de flammes dont la vitesse de propagation peut atteindre — mais non dépasser — 450 m/s, au cours de la période de prédétonation précédant la naissance de l'onde explosive dans certains mélanges gazeux.

Dans une précédente Note (1) nous avons signalé avoir réalisé l'extinction d'une flamme d'un mélange air-propane (5,4 %) avec 200 mg d'oxalate de potassium pulvérisé placé en un point d'un tube de verre de 3 cm de

diamètre et où la vitesse de propagation de la flamme est au moment de son extinction, de 150 m/s. Nous avons entrepris une étude systématique de ce phénomène et nous rapportons, dans la présente Note, un certain nombre de résultats obtenus.

Le mélange gazeux combustible est introduit dans un tube de verre de 8,5 mm de diamètre intérieur, fermé à ses deux extrémités et dans lequel on a préalablement fait le vide. L'inflammation est provoquée, à une des extrémités du tube, à l'aide d'une étincelle électrique jaillissant entre deux fils métalliques. La propagation de la flamme est enregistrée, sur un film sensible enroulé sur un tambour tournant, à l'aide de la méthode d'enregistrement chronophotographique. Dans toutes les expériences rapportées ici le sel extincteur utilisé était de l'oxalate de potassium d'une grosseur moyenne de grains de 25 $\mu$ et déposé à une distance déterminée du point d'inflammation du mélange combustible. Nous avons employé des mélanges susceptibles de donner une onde explosive après une période de déflagration à vitesse de propagation croissante et d'une durée et d'une longueur variant avec la nature et la composition du mélange gazeux et avec le diamètre du tube utilisé.

En aucun cas on n'obtient l'extinction de l'onde explosive. Ceci est aisément explicable, car l'onde explosive étant formée par la juxtaposition d'une onde de choc et du front de la flamme, au moment où l'onde explosive arrive au point où se trouve le sel extincteur, celui-ci n'a pu être dispersé de manière à former un nuage de sel pulvérisé susceptible de produire l'extinction. Mais dans la période de prédétonation précédant la formation de l'onde explosive il est possible de produire des extinctions (avec une quantité convenable d'oxalate de potassium) dans le cas de certaines flammes dont la vitesse de propagation peut atteindre 450 m/s. Dans la période de prédétonation en effet, l'onde de choc précède la flamme; celle-ci est alors éteinte lorsqu'elle atteint le nuage de sel pulvérisé mis en suspension par l'onde de choc.

On peut citer les exemples suivants d'extinctions réalisées dans les conditions expérimentales précédentes. Avec le mélange $C_3H_8$ (10 %), $O_2$ (45 %), $N_2$ (45 %), dont la vitesse de détonation est de 2 100 m/s, on obtient l'extinction à 30 ou 40 cm du point d'inflammation avec 115 ou 120 mg d'oxalate de potassium alors que la vitesse de propagation de la flamme est de 400 ou 405 m/s, respectivement, au moment de son extinction. Avec le mélange $CH_4$ (20 %), $O_2$ (40 %), $N_2$ (40 %), dont la vitesse de détonation est de 1820 m/s, on obtient l'extinction à 25, 40, 45 ou 50 cm de l'étincelle avec des quantités d'oxalate de potassium allant de 100 à 365 mg et avec des vitesses de la flamme de 135, 400, 430 et 340 m/s respectivement au moment de son extinction. Avec le mélange $C_5H_{10} + 13/2\ O_2 + 13\ N_2$, dont la vitesse de détonation est 1650 m/s,

il est possible d'éteindre la flamme en un point où sa vitesse est de 320 m/s. On peut noter que la vitesse mesurée au moment de l'extinction de la flamme est en général inférieure de 50 à 200 m/s environ à celle que l'on observe en absence de sel extincteur.

Toutes les flammes qui ont pu être éteintes pendant la période de prédétonation étaient relatives à des mélanges dont la vitesse de détonation n'est pas supérieure à 2 100 m/s, quelle que soit la vitesse de la flamme, même relativement faible et toujours plus ou moins inférieure à 400 m/s. Par exemple il n'a jamais été possible d'obtenir une extinction pendant la période de prédétonation de mélanges tels que $2H_2 + O_2$ (vitesse de détonation 2 820 m/s); $CH_4 + 2O_2$ (2 300 m/s); $C_3H_8$ (30 %); $O_2$ (70 %), (2 600 m/s), etc. On pourrait supposer que la non extinction de la flamme pendant la prédétonation est due au fait que, pour ces mélanges à vitesse de détonation particulièrement élevée, la période de prédétonation doit être trop brève et que, dans un temps trop court, et sur une trop faible distance, on doit alors très rapidement passer des faibles vitesses aux vitesse supérieures à 450 m/s au-delà desquelles l'extinction n'est plus possible. Aussi, pour augmenter la période de prédétonation, avons-nous utilisé, dans une nouvelle série d'expériences, des tubes d'un diamètre supérieur à celui des tubes des expériences précédentes, car dans ces conditions la longueur et la durée de la période de prédétonation sont notablement augmentées et d'autant plus que le diamètre est plus grand [2]. Or pour toutes ces expériences faites avec des tubes de divers diamètres (le plus souvent 23,5 mm) et avec différents mélanges gazeux, il n'a jamais été possible d'obtenir une extinction. Ce résultat peut être attribué au fait que dans un tube de diamètre relativement important le nuage de sel pulvérisé soulevé par l'onde de choc précédant la flamme, n'est pas homogène et n'atteint pas sur toute la section du tube et sur une longueur suffisante la densité voulue pour produire l'extinction. Il arrive même dans certains cas que la période de prédétonation soit raccourcie par la présence du sel pulvérisé; l'onde explosive se forme alors plus rapidement qu'en l'absence de sel extincteur. Ce résultat peut s'interpréter sachant qu'un obstacle disposé dans un tube (par exemple des grains de sable) favorise la naissance de l'onde explosive en retardant l'onde de choc et permettant à la flamme de la rattraper [3]. Dans d'autres cas nous avons observé que le sel extincteur déposé dans le tube à une certaine distance en avant du point où doit prendre naissance l'onde explosive, provoque une accélération de la vitesse de la flamme. Ce fait peut s'interpréter sachant que certains obstacles, réalisant un « étranglement » dans le tube, provoquent une projection de la flamme qui se propage alors à une vitesse considérable dans des gaz lancés en avant [4]. Ceci explique que dans certaines expériences (mélange $CH_4 + 2O_2 + N_2$ par exemple) nous ayons même observé

à partir du point où était déposé le sel pulvérisé, des flammes se propageant sur une certaine longueur suivant un régime instable et à une vitesse supérieure à celle de l'onde explosive.

(1) R. Bouchet, R. Delbourgo et P. Laffitte, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 2152.
(2) P. Laffitte, *Ann. Phys.*, 4, 1925, p. 614.
(3) P. Laffitte, *Ann. Phys.*, 4, 1925, p. 622.
(4) W. R. Chapman et R. V. Wheeler, *J. Chem. Soc.*, 1926, p. 2139 et 1927, p. 38. *Voir* aussi P. Laffitte et A. Parisot, *Comptes rendus*, 206, 1938, p. 603.

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Sur la détermination de la teneur en plomb des zircons par une méthode spectrographique.* Note (*) de Mme **Nicole Saillard**, M. **Gaston Scheibling** et Mme **Arlette Hée**, transmise par M. Gabriel Foëx.

L'application de la méthode de Larsen (1) pour la détermination de l'âge des granites nécessite la mesure de la teneur en plomb dans les zircons. C. Waring et H. Worthing (2), collaborateurs de Larsen, ont proposé une méthode de dosage spectrographique en partant de substances étalonnées préparées avec de la silice additionnée de quantités connues de nitrate de plomb.

On sait qu'en principe, la composition stœchiométrique et les propriétés physiques des étalons et des substances à étudier doivent être les mêmes ou très voisines pour qu'il ne s'exerce pas d'influences différentes sur les intensités des raies à étudier. Il nous a paru utile de procéder d'abord à l'étude de cette question pour éliminer l'erreur systématique qui pourrait en résulter. Ce travail nous a semblé d'autant plus nécessaire que M. Roques (3) a préconisé, pour courbe d'étalonnage, dans une étude semblable, l'addition de quantités connues de plomb à un zircon ayant une teneur en plomb aussi faible que possible.

Nous avons utilisé la méthode de l'étalon interne proposée par Waring et Worthing et avons apporté quelques modifications dans la préparation des étalons et suivant les conditions appropriées à l'appareil dont nous disposions.

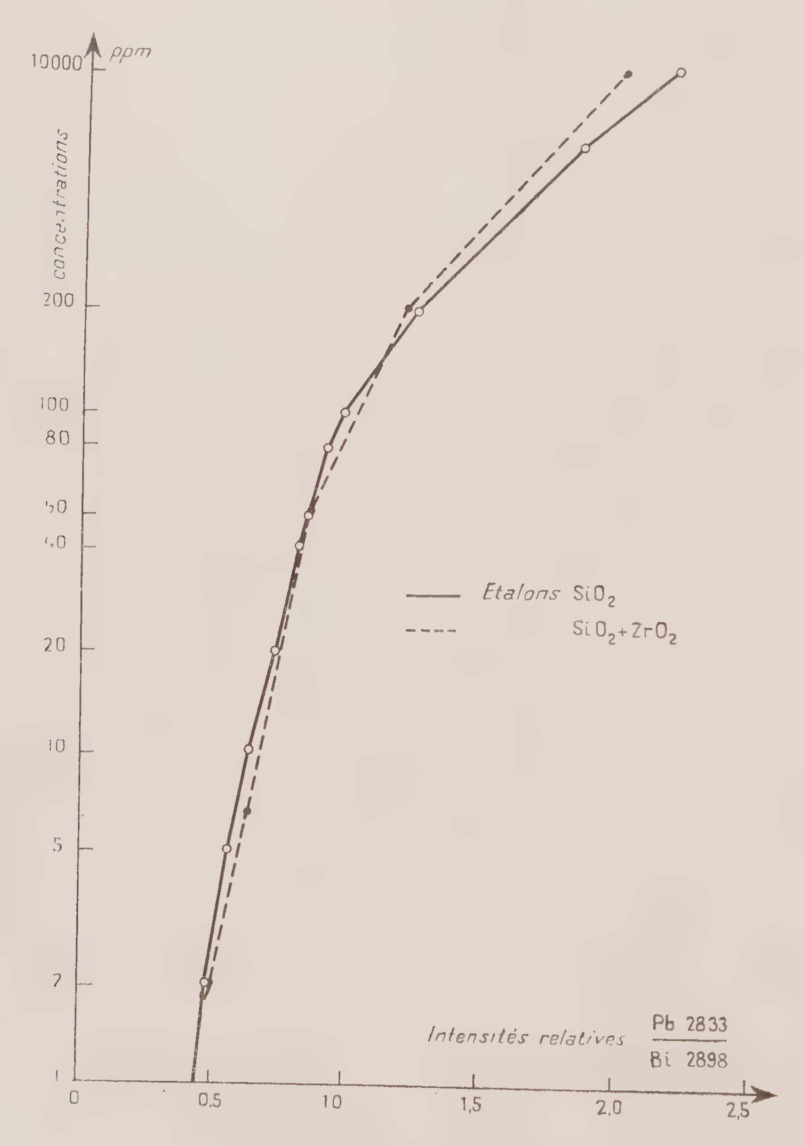
Les détails techniques seront fournis dans un article ultérieur plus étendu.

Deux séries de poudres étalonnées ont été préparées. La première série renferme de la silice, la deuxième de la silice et de l'oxyde de zirconium dans les mêmes proportions que le zircon; des quantités calculées d'oxyde de plomb ont été ajoutées pour obtenir des poudres de teneur en plomb de : 1, 2, 5, 6,6, 10, 20, 40, 50, 80, 100, 200, 500, 800, 1000 p. p. m.

Contrairement aux échantillons américains préparés à partir de solu-

tions de nitrate de plomb, nos mélanges ont été faits à sec en broyant les substances dans un mortier pendant 20 mn.

L'étalon interne, le bismuth, est introduit sous forme de nitrate dans du carbonate de sodium, le tout est exempt spectrographiquement du plomb. Ainsi les échantillons à étudier sont excités dans des vapeurs alcalines.




La comparaison de ces deux séries de substances étalonnées n'est pas assez satisfaisante pour qu'on soit assuré que l'arrangement des atomes dans le zircon se comporte comme les étalons à la silice en ce qui concerne l'intensité des raies du plomb.

Nous avons alors déterminé la teneur en plomb d'un zircon donné avec

les deux séries d'échantillons et avons trouvé chaque fois la même valeur : 6,5 ± 0,5 p. p. m. Puis nous avons vérifié qu'avec une cathode remplie de 6,25 mg de ce zircon et 6,25 mg de poudre étalonnée à 6,6 p. p. m., l'intensité de la raie Pb 2 833 Å ne se trouvait pas modifiée.

La courbe ci-jointe synthétise les résultats obtenus sur une dizaine de films avec deux séries d'étalons à la silice et au mélange $SiO_2$ et $ZrO_2$.

Les mesures sur le zircon renfermant 6,5 p. p. m. de plomb et sur les étalons de $SiO_2$ et les mélanges de $SiO_2 + ZrO_2$ laissent à penser qu'on peut utiliser indifféremment des étalons faits avec ces divers corps pour doser le plomb dans les zircons. Toutefois, il faut remarquer que la pente de la courbe, surtout dans les basses teneurs en plomb, est telle qu'une grande précision est difficile à obtenir. Les mesures sur les zircons doivent être accompagnées, sur un même film, de mesures sur les étalons de teneur voisine en plomb.

Ces analyses ont été accompagnées de la détermination de la teneur en plomb des zircons provenant de divers granites. Les résultats sont satisfaisants, à condition que la raie 2 833 Å, choisie pour les analyses, se détache nettement de toute autre raie. Lorsque cette condition n'est pas remplie, le problème est plus compliqué. Les teneurs en plomb manifestement aberrantes peuvent résulter, soit d'une contamination par du plomb étranger, soit de l'influence d'une raie voisine (fer ou autre corps) non séparée par le réglage choisi du spectrographe. Néanmoins on peut espérer résoudre tous les cas qui peuvent se présenter par un tri minutieux des zircons.

(*) Séance du 21 janvier 1957.

(1) E. S. Larsen, N. B. Keevil et H. C. Harrison, *Bull. Soc. Geol. Amer.*, **63**, 1952, p. 1045-1052.

(2) *American Mineralogist*, **38**, 1953, p. 827-8...

(3) *Comptes rendus*, **242**, 1956, p. 528-530.

CHIMIE MINÉRALE. — *Action de l'anhydride vanadique sur la solution aqueuse d'acide iodhydrique. Iodure de vanadyle.* Note (*) de M. **André Morette** (1), présentée par M. Paul Lebeau.

L'étude de l'oxydation de l'acide iodhydrique aqueux par l'anhydride vanadique, à l'abri et en présence de l'oxygène de l'air, montre que le produit de la réaction est l'iodure de vanadyle $VOI_2$. Celui-ci est finalement obtenu cristallisé.

En dehors du diiodure et du triiodure de vanadium que j'ai obtenus par la voie sèche (2), la préparation d'iodures de cet élément par la voie humide a été peu étudiée. A. Ditte (3) a signalé, comme résultant de

l'action de l'anhydride vanadique sur la solution aqueuse d'acide iodhydrique, des « oxyiodures » $V_2O_3I_2$, 3 HI, 10 $H_2O$ et $V_2O_3I_2$, 2 HI, 8 $H_2O$ sans apporter de preuve de l'existence réelle de ces composés; d'autre part, Piccini et Brizzi [4] ont décrit un triiodure $VI_3$, 6 $H_2O$ obtenu par réduction électrolytique de la solution provenant de cette même réaction. Par contre, si le système iode-vanadium n'a pas été l'objet de nombreuses investigations, la réduction de l'anhydride vanadique par l'acide iodhydrique a donné lieu à des recherches détaillées de la part de divers auteurs opérant à l'aide de solutions d'iodures alcalins acidulées par l'acide sulfurique ou perchlorique et additionnées de métavanadate [5]; le terme de la réduction est l'ion vanadyle $VO^{++}$ et il a été observé par Ramsey et ses collaborateurs [6] qu'en présence d'oxygène moléculaire la quantité d'iode libérée est supérieure à celle exigée par la transformation $V_V \to V_{IV}$ par induction de l'oxydation de l'iodure sous l'influence du vanadium.

Le présent travail a pour but d'observer comment se fait la réduction du vanadium pentavalent par l'acide iodhydrique lui-même en l'absence de tout ion étranger et d'établir, si possible, la vraie nature de la substance provenant de cette réduction.

1. Lorsque l'on met de l'anhydride vanadique en contact avec une solution d'acide iodhydrique, l'oxyde est progressivement solubilisé; la solubilisation n'est complète que s'il n'est pas en trop grande proportion par rapport à la quantité de solution acide mise en œuvre.

En l'absence d'air, la quantité d'iode libérée déterminée par le thiosulfate est exactement égale à celle correspondant à la réduction du vanadium pentavalent en vanadium tétravalent comme cela a été montré par les auteurs qui ont étudié l'action de l'anhydride vanadique sur l'iodure de potassium en milieu acide sulfurique ou perchlorique.

En présence d'air, l'acide iodhydrique lui-même dans cette réaction est oxydé par l'oxygène moléculaire comme il est bien connu, et la quantité d'iode libérée est plus élevée que ne le requiert l'oxydation par le vanadium V, mais est différente de celle libérée dans le cas de l'acide iodhydrique seul. Cependant, on n'est pas conduit aux mêmes observations que celles de Bray et Ramsey; ceux-ci ont en effet constaté que l'iode est libéré en quantité très supérieure à la quantité théorique et que cette oxydation parasite est d'autant plus intense que le rapport initial $I^-/V^V$ est plus grand (N/20 KI, 0,0825 à 0,00259 mM $V_2O_5$ pour 100 ml) et l'acidité plus forte ($H_2SO_4$, 3 N). Il en est bien ainsi si l'expérience est de courte durée, si la solution d'acide iodhydrique est suffisamment concentrée, et si le rapport $I^-/V^V$ est élevé. Mais après un temps suffisamment long, dépassant plusieurs jours, ou si la proportion d'anhydride vanadique est plus forte (0,5 à 2 mM pour 100 ml) ou encore si la solution acide est plus diluée (N/12 ou N/6), le phénomène est inversé et l'on

constate alors que l'iode en excès libéré est en quantité bien plus faible que, toutes choses égales d'ailleurs et compte tenu de la diminution de la concentration de l'acide au cours de l'expérience, dans une solution iodhydrique témoin ne renfermant pas de vanadium. Or, on peut vérifier que la diminution de la quantité d'iode libérée n'est pas due à l'établissement d'un équilibre.

Mais d'autre part, la quantité d'anhydride vanadique totale susceptible d'être solubilisée par l'acide iodhydrique est limitée par la concentration de celui-ci; pour solubiliser 1 mol d'anhydride $V_2O_5$, doivent intervenir 6 mol d'acide iodhydrique.

Vérification étant faite que, même en présence d'un excès d'anhydride vanadique non solubilisé, le terme de la réduction est le vanadium IV, il reste dans la liqueur, après la réaction, 4 mol d'acide iodhydrique; la diminution de l'oxydation catalytique des ions iodure par l'oxygène moléculaire est due à ce que ces ions ne sont pas entièrement libres et à ce que leur réactivité est affaiblie.

2. La coloration bleue, caractéristique des sels de vanadyle, que possède la liqueur obtenue par traitement à l'aide de l'argent de la solution provenant de la réduction, la limitation de la solubilisation de l'anhydride vanadique à raison de 1 mol pour 6 d'acide iodhydrique, le taux d'iode libéré au cours de cette réduction, la diminution de réactivité des ions iodure subsistant après la réduction conduisent à rendre compte de la formation de l'iodure de vanadyle comme suit (sans préjuger de l'état d'ionisation exact du vanadium V initial) :

$$V_2O_5, H_2O + 6HI \rightarrow 2VOI_2 + I_2 + 4H_2O.$$

La liqueur résultant de cette réaction étant soumise, à la température ordinaire, à concentration dans le vide, d'abord en présence de soude en plaques, puis ensuite avec réfrigération par le mélange acétone-neige carbonique de la paroi froide de l'appareil, jusqu'à obtention d'une masse sèche, on parvient à une substance marron, constituée par des tables cristallines rectangulaires, extrêmement hygroscopiques, très solubles dans l'eau avec production d'une solution marron de pH égal à 2,8 (concentration 5 %) et devenant bleue par addition d'acide iodhydrique.

Cette même solution bleue peut être préparée directement par saturation à l'aide d'un excès d'anhydride vanadique d'une solution d'acide iodhydrique et élimination par l'argent de l'iode libéré.

Les résultats de l'analyse du sel solide correspondent à la formule $VOI_2$ avec une quantité d'eau d'hydratation comprise entre 2 et 3 mol. Cette composition est, à l'eau d'hydratation près, la même que celle du deuxième « oxyiodure » de Ditte; mais les circonstances de sa préparation et ses propriétés (dont le pH élevé de la solution, correspondant à l'hydrolyse

du sel mais excluant la présence de la moitié de l'iode sous forme d'acide iodhydrique libre) ne permettent pas de lui attribuer une autre identité que celle de l'iodure de vanadyle, lequel n'avait encore jamais été décrit.

(*) Séance du 14 janvier 1957.

([1]) Avec la collaboration technique de Mme Malèzieux-Guilmard.

([2]) A. Morette, *Comptes rendus*, **207**, 1938, p. 1218.

([3]) *Comptes rendus*, **102**, 1896, p. 1310; *Ann. Chim. Phys.*, 6e série, **13**, 1888, p. 190.

([4]) *Z. anorg. Chem.*, **19**, 1899, p. 398.

([5]) B. Kirson et M. Bobtelski, *Bull. Soc. Chim.*, **14**, 1947, p. 563.

([6]) J. B. Ramsey, *J. Amer. Chem. Soc.*, **49**, 1927, p. 1138; W. C. Bray et J. B. Ramsey, *J. Amer. Chem. Soc.*, **55**, 1933, p. 2279; J. B. Ramsey, E. L. Colichman et L. C. Pack, *J. Amer. Chem. Soc.*, **68**, 1946, p. 1695; M. H. Boyer et J. B. Ramsey, *J. Amer. Chem. Soc.*, **75**, 1953, p. 1802.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur les sels organiques basiques de magnésium.* Note de Mmes **Léone Walter-Lévy** et **Irène Soleilhavoup**, présentée par M. Paul Pascal.

Nous avons pu précédemment établir l'existence de l'acétate 4 $Mg(CH_3COO)_2$, $Mg(OH)_2$ formé par décomposition de l'acétate neutre de magnésium ([1]).

Une méthode plus générale de préparation des sels organiques basiques de magnésium a été mise au point qui consiste à faire réagir la magnésie ou le carbonate $CO_3Mg$, $3H_2O$ sur les solutions alcooliques d'acides. Ces derniers offrent un meilleur point de départ que les sels neutres. Ce sont en effet des produits plus courants et mieux définis; par ailleurs les proportions relatives d'acide et de magnésie peuvent être variées plus facilement.

Les facteurs susceptibles d'orienter les réactions sont multiples, en outre du temps, de la température, des concentrations en acide et en base, la nature de l'alcool intervient.

Les sels basiques, relatifs aux premiers termes de la série grasse, ont été décelés par une vingtaine de diagrammes de rayons X. Il est toutefois difficile de développer des zones de formation suffisantes pour déterminer des paliers de composition fixe correspondant à ces diagrammes.

Des formules ont cependant pu être établies pour quelques composés formés à la température d'ébullition (110-114°) de solutions contenant 20 g d'acide pour 300 cm³ d'alcool isobutylique, par addition de quantités variables de magnésie MgO. Jusqu'à une certaine proportion, différente suivant la nature des acides (3 g pour l'acide propionique, 4 g pour les acides butyrique et isobutyrique), la magnésie se dissout d'abord,

et les sels basiques précipitent ensuite au bout de quelques heures. Au-delà de cette proportion, la magnésie se transforme sans dissolution complète. La durée des essais a varié de 8 à 40 h (²).

Les précipités obtenus ont été lavés à l'alcool isobutylique et desséchés à diverses températures allant de 25 à 150°. Ces différentes dessiccations ont conduit à des résultats analogues. Ceci est justifié par l'examen thermogravimétrique qui accuse un palier très net de 25 à 250°, au-delà duquel il y a décomposition totale.

*Propionate.* — La quantité de magnésie ajoutée a varié de 1 à 20 g. Des paliers de diagramme et de composition fixes ont été obtenus pour des additions de 1 à 6 g et des durées de 9 à 27 h. Pour des quantités supérieures à 6 g la magnésie subsiste.

Les moyennes des résultats analytiques de 25 phases solides desséchées à diverses températures et relatives à 12 préparations sont les suivantes :

$$\frac{(CH_3CH_2COO)_2}{Mg} = 0,798 \pm 0,003, \qquad \frac{H_2O}{Mg} = 0,05 \pm 0,10,$$

ce qui permet d'attribuer à ce propionate basique la formule $4\ Mg(CH_3CH_2COO)_2\ MgO$.

*Butyrate normal.* — Le palier de composition fixe apparaît par mise en œuvre de 3 à 5 g de magnésie, pour des durées de 9 à 45 h.

Les moyennes des rapports stœchiométriques de 27 analyses relatives à 14 préparations, desséchées soit à 100, 125, 150° ont pour valeurs :

$$\frac{(CH_3CH_2CH_2COO)_2}{Mg} = 0,905 \pm 0,008, \qquad \frac{H_2O}{Mg} = -0,06 \pm 0,15,$$

ce qui conduit à la formule $9\ Mg(CH_3CH_2CH_2COO)_2,\ MgO$.

*Isobutyrate.* — La quantité de magnésie peut varier de 3 à 6 g, la durée de 9 à 45 h. Nous avons trouvé, relativement aux dessiccations à 50, 75 et 100°, correspondant à 32 préparations, des rapports analytiques, radical acide et eau sur magnésium, qui oscillent entre 0,733 et 0,75 d'une part, 0,3 et 0,0 d'autre part, ce qui a permis d'envisager les formules :

$$11\,Mg\left(\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>CHCOO\right)_2,\ 4\,Mg(OH)_2 \quad \text{et} \quad 3\,Mg\left(\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>CHCOO\right)_2,\ MgO;$$

nous admettrons en première approximation la dernière dont se rapprochent les résultats relatifs aux préparations séchées à température moins élevée (50°) et effectuées dans l'alcool éthylique.

Le propionate et l'isobutyrate se retrouvent en effet avec la même composition à 80-81°, si l'on substitue l'alcool éthylique à l'alcool isobutylique; dans le cas du butyrate, il y a formation d'un précipité plus basique.

Les trois sels se présentent au microscope sous forme de bâtonnets. Leurs distances réticulaires et les intensités relatives sont les suivantes :

*Propionate :* (3)

12,00 FF; 11,48 FF; 9,73 f; 8,17 FF; 6,71 ff; 5,90 F; 5,83 F; 5,64 f; 5,22 m; 4,86 f; 4,41 m; 4,33 f; 4,18 ff; 4,13 f; 4,06 fff; 3,95 F; 3,91 fff; 3,73 F; 3,56 m; 3,40 m; 3,37 ff; 3,25 fff; 3,20 f; 3,15 f; 3,12 fff; 3,04 ff; 2,94 m; 2,89 fff; 2,83 fff; 2,80 fff; 2,77 f; 2,72 ff; 2,67 ff; 2,62 f; 2,59 fff; 2,53 ff; 2,49 ff; 2,45 ff; 2,42 f; 2,39 m; 2,33 fff; 2,29 m; 2,27 fff; 2,21 ff; 2,18 f; 2,15 fff; 2,12 ff; 2,09 fff; 2,07 f; 2,04 ff; 2,02 ff; 2,00 ff; 1,98 ff; 1,95 ff; 1,92 f; 1,87 ff; 1,84 fff; 1,78 ff; 1,76 fff; 1,74 ff; 1,73 ff; 1,70 f; 1,67 ff; 1,65 fff; 1,62 ff; 1,58 ff; 1,56 fff; 1,54 f; 1,52 f; 1,48 ff; 1,46 ff; 1,43 fff; 1,41 ff; 1,39 fff; 1,37 ff; 1,36 ff; 1,34 fff; 1,33 ff; 1,31 ff; 1,29 fff.

*Butyrate :*

13,52 FF; 12,56 F; 12,00 F; 9,79 f; 9,35 m; 8,20 F; 7,77 ff; 7,29 f; 7,07 m; 6,80 ff; 6,24 fff; 6,03 ff; 5,74 f; 5,58 fff; 5,30 f; 4,87 fff; 4,75 m; 4,57 fff; 4,53 fff; 4,29 f; 4,23 f; 4,16 ff; 4,03 m; 3,93 f; 3,82 fff; 3,74 f; 3,62 f; 3,53 ff; 3,47 f; 3,38 fff; 3,35 fff; 3,24 f; 3,18 fff; 3,10 ff; 3,05 fff; 3,00 ff; 2,92 f; 2,89 ff; 2,76 ff; 2,72 f; 2,69 f; 2,64 fff; 2,55 ff; 2,52 fff; 2,49 fff; 2,46 ff; 2,41 ff; 2,38 f; 2,35 fff; 2,33 fff; 2,30 fff; 2,27 fff; 2,24 ff; 2,16 ff; 2,13 ff; 2,10 f; 2,07 fff; 2,03 f; 2,00 ff; 1,98 f; 1,93 fff; 1,90 f; 1,87 ff; 1,64 fff; 1,82 fff; 1,70 ff; 1,76 fff; 1,71 fff; 1,69 fff; 1,65 ff; 1,63 fff; 1,61 ff; 1,59 ff; 1,54 fff; 1,52 fff; 1,50 fff; 1,47 fff.

*Isobutyrate :*

12,06 FF; 7,21 f; 6,93 fff; 6,13 m; 4,90 ff; 4,62 m; 4,51 ff; 4,38 f; 4,20 fff; 4,05 FF; 3,86 F; 3,60 f; 3,40 f; 3,35 fff; 3,28 ff; 3,17 f; 3,00 f; 2,80 ff; 2,73 f; 2,67 ff; 2,58 ff; 2,51 ff; 2,38 ff; 2,33 f; 2,28 ff; 2,18 m; 2,06 fff; 2,02 fff; 1,94 fff; 1,85 ff; 1,78 fff; 1,70 ff; 1,60 ff.

Il est donc possible de préparer de nombreux sels organiques basiques de magnésium en opérant en milieu anhydre, par action de la magnésie sur les solutions alcooliques d'acides gras. La composition chimique de certains d'entre eux a pu être précisée, en particulier pour le propionate $4\,Mg(CH_3CH_2COO)_2$, $MgO$, pour le butyrate $9\,Mg(CH_3CH_2CH_2COO)_2$, $MgO$ et avec moins de certitude pour l'isobutyrate $3\,Mg\left(\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>CHCOO\right)_2$, $MgO$.

(*) Séance du 21 janvier 1957.

(1) *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 2169.

(2) Les réactions ont été effectuées en vase ouvert avec agitation et réfrigération des vapeurs.

(3) Le spectre du propionate est très semblable à celui de l'acétate précédemment donné, il ne lui est pas toutefois absolument identique.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la transformation ordre-désordre dans la phase sesquioxyde de fer cubique.* Note (*) de MM. **Isaac Behar** et **Robert Collongues**, présentée par M. Georges Chaudron.

On sait que le sesquioxyde de fer $Fe_2O_3\gamma$ dérive de la magnétite par formation de lacunes dans le réseau des cations de ce composé. Nous avons mis en évidence l'apparition sur le diagramme du sesquioxyde cubique de raies supplémentaires par rapport au diagramme de la magnétite. Nous en avons déduit l'existence d'une transformation ordre-désordre.

Le diagramme de rayons X du sesquioxyde cubique ($Fe_2O_3\gamma$) a longtemps été considéré comme identique à celui de la magnétite, à une légère variation de paramètre près ($a_{Fe_3O_4} = 8,378$ Å; $a_{Fe_2O_3\gamma} = 8,322$ Å). Cependant, si l'on utilise des méthodes précises d'analyse cristallographique, les deux diagrammes se distinguent par une variation de l'intensité de certaines interférences, par exemple la disparition quasi totale de la raie 222 et l'apparition de nombreuses raies de faible intensité dans le diagramme du sesquioxyde [1] (*fig.* 1).

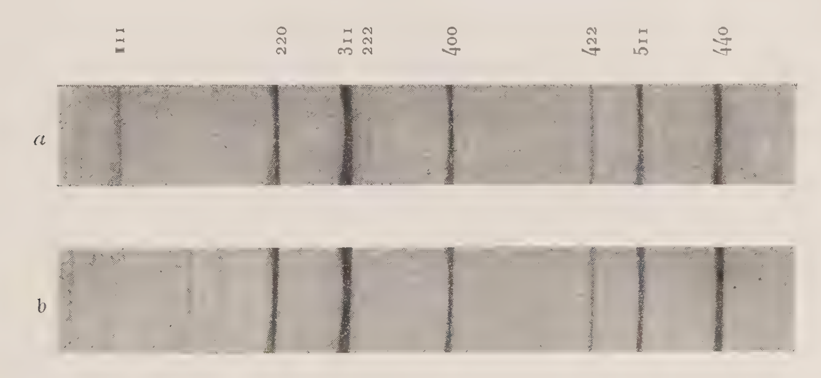



Fig. 1. — Diagrammes de Debye-Scherrer en rayonnement monochromatique ($\lambda K_\alpha Co$) de la magnétite $F_3O_4$ (*a*) et du sesquioxyde $Fe_2O_3\gamma$.(*b*).

Un certain nombre de ces raies correspondent aux interférences d'un réseau cubique simple d'arête 8,322 Å. Cette hypothèse ne fournit cependant pas une interprétation de l'ensemble du diagramme.

Toutes les interférences du diagramme peuvent être interprétées en considérant que la maille du sesquioxyde est quadratique, avec $a = 8,322$ Å, $c/a = 2$. La maille du sesquioxyde pourrait donc être constituée de deux mailles spinelle superposées le long de l'axe *c*.

Les raies supplémentaires du diagramme constituent à notre avis un système de raies de surstructure, indiquant une répartition ordonnée des lacunes dans la maille du sesquioxyde. Nous avons cherché à préparer la forme désordonnée du sesquioxyde par différentes méthodes :

1° Nous avons pensé qu'il serait possible d'obtenir la forme désordonnée par chauffage du sesquioxyde suivi d'une trempe à l'eau. On peut, en effet, chauffer le sesquioxyde ($Fe_2O_3\gamma$) jusqu'à 600° environ en le stabilisant par des ions alcalins ([2]). Les diagrammes de rayons X des produits trempés depuis des températures inférieures à 600° sont identiques au diagramme du sesquioxyde initial. Mais sur le diagramme du sesquioxyde trempé depuis 620° on note une légère diminution de l'intensité des raies de surstructure, ce qui indique une évolution du sesquioxyde vers l'état désordonné. Il ne nous a cependant pas été possible de mettre en évidence d'une manière certaine la disparition de ces raies, une partie importante du produit étant transformée en sesquioxyde $Fe_2O_3\alpha$ dès 630°. La zone de transition ordre-désordre serait donc située au voisinage de 630°.

2° Nous avons adopté une méthode de préparation nous permettant d'obtenir la forme désordonnée du sesquioxyde à l'état métastable à basse température.

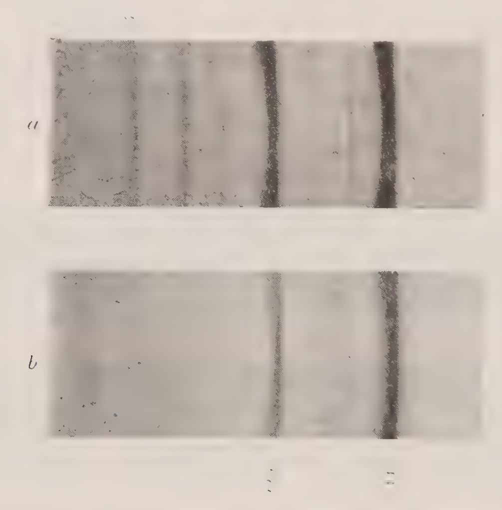



Fig. 2. — Diagrammes de Debye-Scherrer en rayonnement monochromatique ($\lambda K_\alpha$ Co) du sesquioxyde de fer $Fe_2O_3\gamma$ à l'état ordonné (*a*) et à l'état désordonné (*b*).

On fait réagir un léger excès de soude sur une solution concentrée de sulfate ferreux. Le précipité bleu vert obtenu, chauffé à 165°, se transforme rapidement en une poudre marron fortement magnétique ([3]). Le diagramme de rayons X de cette poudre est celui d'une spinelle de paramètre $a = 8,322$ Å, qui est bien celui du sesquioxyde cubique. Mais le diagramme ne présente pas les raies de surstructure du diagramme du sesquioxyde obtenu par oxydation de la magnétite (*fig.* 2). Nous pensons avoir préparé ainsi la forme désordonnée du sesquioxyde.

Si le précipité bleu vert est chauffé à 250° au lieu de 165° on obtient le sesquioxyde sous sa forme ordonnée.

Il résulte de ces expériences que le sesquioxyde de fer cubique ($Fe_2O_3\gamma$)

peut exister sous deux formes : une forme cubique spinelle et une seconde forme se déduisant vraisemblablement du spinelle par établissement d'un ordre dans la répartition des lacunes de la structure. Nous envisageons différentes préparations de sesquioxydes stabilisés afin de pouvoir déterminer avec précision la température de transition ordre-désordre.

(*) Séance du 21 janvier 1957.

(1) R. Collongues, *Thèse*, Paris, 1954.

(2) A. Michel et G. Chaudron, *Comptes rendus*, 201, 1935, p. 1191.

(3) B. Mason, *Geol. Fören. Stockh. Förh.*, 65, 1943, p. 95.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèses dans la série de l'allylacétylène.* Note (*) de M. **Marcel Bertrand**, présentée par M. Marcel Delépine.

L'allylacétylène a été obtenu pour la première fois par Grignard (1) par action du bromure d'allyle sur le magnésien de l'acétylène, et plus récemment par Paul et Tchelitcheff par cracking de l'acétate de pentyne-4 *ol*-1 (2).

Le bromure de propargylmagnésium étant devenu depuis d'un usage commode à la suite des travaux de Wotiz (3) et de Gaudemar (4), nous avons pensé que l'addition d'éthers dibromés à cet organomagnésien, suivie du traitement des produits obtenus par le zinc et l'alcool, pourrait fournir une voie d'accès à l'allylacétylène et à ses homologues, dans la mesure où l'addition ne s'accompagnerait pas d'un réarrangement propargylallénylique.

Trois éthers dibromés ont été préparés par la méthode de de Boord (5) :

le dibromo-1.2 éthoxy-1 éthane;

le dibromo-1.2 éthoxy-1 propane;

le dibromo-1.2 éthoxy-1 butane

et additionnés, à la température du mélange glace-sel, à une solution de bromure de propargylmagnésium dans l'éther-oxyde d'éthyle. Après hydrolyse, la solution éthérée obtenue était séchée sur $CO_3K_2$ anhydre, puis fractionnée.

Trois produits nouveaux ont été isolés. Ils possèdent les propriétés des acétyléniques vrais, ce qui montre que l'addition de l'éther dibromé au bromure de propargylmagnésien se fait sans réarrangement; ce sont :

1° Le bromo-1 éthoxy-2 pentyne-4. $CH_2Br-CH\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup OC_2H_5}{\diagdown CH_2-C\equiv CH}$ $(C_7H_{11}OBr)$

(Rdt 75 %) qui distille entre 69 et 70,5° C sous 12 mm et possède les constantes suivantes : $n_D^{20}$ 1,4740; $d_4^{20}$ 1,2846; R. $M_D$ trouvée 41,80; R. $M_D$ théorique 41,93.

2° Le bromo-2 éthoxy-3 hexyne-5 $(C_8H_{13}OBr)$

$$CH_3-CHBr-CH\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup OC_2H_5}{\diagdown CH_2-C\equiv CH}$$

(Rdt 70 %) qui distille entre 69 et 70°C sous 8 mm et possède les constantes suivantes : $n_D^{20}$ 1,4725 ; $d_4^{20}$ 1,234 ; R. $M_D$ trouvée 46,56 ; R. $M_D$ théorique 46,55.

3° Le bromo-5 éthoxy-4 heptyne-1 ($C_9H_{15}OBr$)

$$CH_3-CH_2-CHBr-CH\begin{matrix}\diagup OC_2H_5\\ \diagdown CH_2C\equiv CH\end{matrix}$$

(Rdt 72 %) qui distille entre 59 et 60°C sous 2 mm et qui possède les constantes suivantes : $n_D^{20}$ 1,4717 ; $d_4^{20}$ 1,192 ; R. $M_D$ calculée 51,42 ; R. $M_D$ théorique 51,17.

Les trois produits précédents ne réagissent que difficilement lorsqu'on les traite par le zinc et l'alcool éthylique. Par contre, le traitement par le zinc et l'alcool butylique normal permet d'obtenir les trois carbures correspondants avec de bons rendements.

Le bromo-1 éthoxy-2 pentyne-4 fournit, avec un rendement de 78 %, l'allyl-acétylène : $CH_2=CH-CH_2-C\equiv CH$, ($C_5H_6$). É 41,5-42,5°C ; $n_D^{19}$ 1,4152 ; $d_4^{20}$ 0,7246 ; R. $M_D$ trouvée 22,80 ; R. $M_D$ théorique 22,82.

Les constantes de carbure sont en bon accord avec celles données par Paul et Tchelitcheff ([2]) : $n_4^{16}$ 1,4125 ; $d_4^{16}$ 0,738 ; R. M calculée 22,28.

Le bromo-2 éthoxy-3 héxyne-5 fournit avec un rendement de 71 % l'héxène-4 yne-1 : $CH_3-CH=CH-CH_2-C\equiv CH$ ($C_6H_8$). É 75-76°C ; $n_D^{20}$ 1,429 ; $d_4^{20}$ 0,7558 ; R. $M_D$ trouvée 27,25 ; R. $M_D$ théorique 27,44.

Le bromo-5 éthoxy-4 heptyne-1 fournit avec un rendement de 66 % l'heptène-4 yne-1 : $CH_3-CH_2-CH=CH-CH_2-C\equiv CH$ ($C_7H_{10}$). É 102°C ; $n_D^{20}$ 1,4375 ; $d_4^{20}$ 0,7635 ; R. $M_D$ trouvée 32,28 ; R. $M_D$ théorique 32,06.

(*) Séance du 21 janvier 1957.

(1) Grignard, Lapayre et Tcheou-Faki, *Comptes rendus*, **187**, 1928, p. 517.

(2) *Comptes rendus*, **233**, 1951, p. 1116.

(3) Wotiz, Matthews et Lieb, *J. Amer. Chem. Soc.*, **73**, 1951, p. 5503.

(4) *Thèse*, Paris, mars 1956.

(5) Dykstra, Lewis et Boord, *J. Amer. Chem. Soc.*, **52**, 1930, p. 3396.

## CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur l'acide benzallactique (acide styrylglycolique).*

Note de M. **Paul Cordier**, présentée par M. Marcel Delépine.

En milieu alcalin à la température ordinaire l'acide benzallactique donne un produit de duplication formé par fixation d'acide benzylpyruvique, issu de l'isomérisation de l'acide α-alcool β-éthylénique, sur ce dernier, par réaction additive sur la double liaison ; à chaud, la vitesse de la réaction isomérisante étant supérieure à celle d'addition, on obtient surtout l'acide α-cétonique.

I. L'acide benzallactique ou acide styrylglycolique

$$C_6H_5-CH=CH-CHOH-CO_2H$$

(dénommé acide phényl-α-oxycrotonique) a fait l'objet de travaux de Fittig et de nombreuses recherches de J. Bougault qui a particulièrement étudié l'amide correspondant. J. Bougault (1) avait signalé l'obtention en milieu alcalin, à côté d'autres composés, d'un produit de duplication de l'acide α-alcool β-éthylénique dont il n'avait pas donné de constitution.

Ayant à notre disposition une technique commode de préparation de l'acide benzallactique (2), nous nous sommes proposé de reprendre cette étude, d'essayer d'éclaircir le mécanisme de la réaction et d'établir la constitution du composé formé.

Nous avons indiqué précédemment avec J. Bougault (2), comme Fittig (3) l'avait signalé, que l'acide benzallactique subit à chaud en milieu alcalin une isomérisation avec formation d'acide benzylpyruvique, nous avons précisé les conditions d'obtention de cet acide α-cétonique dans de bonnes conditions (Rdt 60 à 65 %).

Nous avons donc examiné l'action de la soude (concentration 3 %) à la température ordinaire sur ce même acide; la réaction est beaucoup plus lente, au bout de quelques semaines de contact l'acidification donne un produit sirupeux qui est un mélange de plusieurs acides. Par traitement benzénique on isole un composé insoluble à froid et à chaud dont l'analyse correspond à un produit d'association de 2 mol d'acide benzallactique cristallisant avec 1,5 $H_2O$ [produit analogue à celui isolé et décrit par J. Bougault (1)] (Rdt 35 %). Ce corps est diacide, il est purifiable dans l'alcool dilué, il réapparaît dans les mêmes conditions d'hydratation. Il fond lentement vers 100° en perdant de l'eau, puis donne un produit solide fondant vers 220° avec décomposition. Le composé initial en milieu bicarbonaté ne réduit pas une solution de permanganate de potassium à 2 %, il ne donne aucune réaction avec $FeCl_3$; il donne une mono-oxime $F_{déc}$ 197°, une mono-semicarbazone $F_{déc}$ 215°, ce qui montre la présence d'une fonction carbonyle. Il est stable en milieu alcalin à chaud.

Chauffé vers 150° il donne après refroidissement un produit solide qui cristallise après dissolution à chaud dans l'alcool éthylique dilué $F_{déc}$ 224°, l'analyse correspond à un produit formé par l'union de 2 mol d'acide benzallactique avec départ d'une molécule d'eau; ce corps se comporte comme diacide, il donne en solution alcoolique concentrée une coloration rouge avec $FeCl_3$, suivie d'une précipitation.

Oxydé par une solution de permanganate de potassium à 2 % en solution aqueuse diluée à chaud (vers 80°) l'acide de départ donne, après filtration pour éliminer le bioxyde de manganèse et acidification, un composé monoacide lactonique bien cristallisé F 184°.

Ces résultats sont en accord avec les réactions et les formules suivantes :

1° Sous l'influence de la soude, l'acide benzallactique donne peu à peu naissance par isomérisation à l'acide benzylpyruvique qui se condense aussitôt formé avec l'acide benzallactique suivant une réaction du type Michaël pour

donner le diacide alcool cétonique (I)

$$[C_6H_5-CH_2-CH=C(OH)-CO_2H]H + [C_6H_5-CH_2-CH-CO-CO_2H]H$$

$$\rightarrow \begin{array}{l} C_6H_5-CH_2-\overset{3}{C}H-\overset{2}{C}HOH-\overset{1}{C}O_2H \\ \qquad\qquad\quad | \\ C_6H_5-CH_2-\underset{4}{C}H-\underset{5}{C}O-\underset{6}{C}O_2H \end{array}$$

(I)

Dibenzyl-3.4 hexane ol-2 one-5 dioïque-1.6.

2° Sous l'action de la chaleur ce diacide alcool cétonique se lactonise en donnant le corps (II) énolisable en composé (III), ce qui explique la coloration donnée avec $FeCl_3$ et la diacidité due au carboxyle et à la fonction énol

$$\begin{array}{l} C_6H_5-CH_2-\overset{4}{C}H-\overset{5}{C}H-CO_2H \\ \qquad\qquad\quad | \qquad\quad \diagdown \\ \qquad\qquad\quad | \qquad\qquad O \quad F\ 224^\circ \\ \qquad\qquad\quad | \qquad\qquad | \\ C_6H_5-CH_2-\underset{3}{C}H-\underset{2}{C}O-\underset{1}{C}O \end{array} \rightleftharpoons \begin{array}{l} CH-CH-CO_2H \\ | \qquad \diagdown \\ | \qquad\quad O \\ | \qquad\quad | \\ C=C(OH)-CO \end{array}$$

(II) (III)

Dibenzyl-3.4 céto-2 carboxylique-5 pentanolide.

3° Par oxydation permanganique à chaud le composé (I) perd CO pour donner le diacide alcool (IV), rapidement lactonisable en composé (V)

$$\begin{array}{l} -CH-CHOH-CO_2H \\ -CH-CO-CO_2H \end{array} + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CO_2 + \begin{array}{l} -CH-CHOH-CO_2H \\ -CH-CO_2H \end{array}$$

(IV)

$$\rightarrow \begin{array}{l} -\overset{3}{C}H-\overset{4}{C}H-CO_2H \\ \quad | \qquad \diagdown O \\ -\underset{2}{C}H-\underset{1}{C}O \end{array}$$

[(V) F 184°]

Dibenzyl-2.3 carboxylique-4 butanolide.

2. Au cours de la purification par le benzène de l'acide (I) on trouve de petites quantités d'acide benzylpyruvique retenues par le solvant à côté d'un produit qui se sépare au bout de quelques jours qui est l'acide di-(benzylpyruvique) (VI) provenant d'une duplication par aldolisation de l'acide α-cétonique en milieu alcalin, phénomène bien connu pour les acides α-cétoniques.

Cet acide a été obtenu par J. Bougault ([1]) par action de la soude diluée à froid sur l'acide benzylpyruvique, nous l'avons reproduit dans les mêmes conditions $F_{déc}$ 168°, il est décomposable à chaud en milieu alcalin en régénérant l'acide benzylpyruvique.

Nous avons remarqué que cet acide en solution alcoolique concentrée donne une coloration rouge avec $FeCl_3$ due vraisemblablement à sa transformation

en cétolactone énolisable (VII)

$$C_6H_5-CH_2-CH_2-\overset{2}{C}(OH)-\overset{1}{C}O_2H \quad (C_6H_5-CH_2-\underset{3}{C}H-\underset{4}{C}O-\underset{5}{C}O_2H) \rightarrow \text{(VII)}: \overset{CO_2H}{\overset{4}{C}}-O,\ CH-CO\ (3,2),\ >CO\ (1)$$

(VI)
Dibenzyl-2.3 ol-2 céto-4 pentanedioïque-1.5.

(VII)
Dibenzyl-3.4 céto-2 carboxylique-4 butanolide.

3. Nous avons reconnu que sous l'action de la soude à chaud, l'acide benzallactique donne, à côté de l'acide benzylpyruvique (60 %) de petites quantités d'acide (I) et d'acide (VI). Dans ce cas, c'est la transformation en acide α-cétonique qui est prépondérante.

(1) *Comptes rendus*, 155, 1912, p. 478.
(2) J. BOUGAULT et P. CORDIER, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 2004.
(3) FITTIG et PETKOW, *Ann. Chem.*, 299, 1898, p. 28.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Le diformyl*-9.10 *anthracène*. Note (*)
de MM. **GUY RIO** et **BERNARD SILLION**, présentée par M. Charles Dufraisse.

Scission du bis(dihydroxy-1′.2′ phényl-2′ éthyl)-9.10 anthracène, par les acides en styryl-10 anthraldéhyde, et par l'acide periodique en diformyl-9.10 anthracène. Synthèse de ce dialdéhyde par réaction du diméthylformamide sur le mésodilithien formé par échange entre le dibromo-9.10 anthracène et le *n*-butyllithium. Quelques réactions de ce dialdéhyde, avec $AlH_4Li$, la potasse et des organomagnésiens.

1. Les diols anthracéniques IV ont des propriétés bien particulières qui ont été signalées (1). Ils peuvent notamment subir une scission hydrolytique quand on les traite par l'acide acétique; il se forme des anthraldéhydes III. Ils peuvent également être réduits en hydrocarbures éthyléniques V par l'acide acétique contenant de l'iodure de potassium.

A ces diols est apparenté le tétrol II, ou bis(dihydroxy-1′.2′ phényl-2′ éthyl)-9.10 anthracène, $C_{30}H_{26}O_4$, dont nous avons obtenu un stéréoisomère pratiquement unique par réduction de la tétracétone correspondante (2), I, à l'aide d'aluminohydrure de lithium; c'est un corps jaune très clair, $F_{inst}$ 276-277°. Nous l'avons soumis à l'action de l'acide acétique, pur ou en présence de chlorure ou d'iodure de potassium.

En nous basant sur ce qui avait été observé avec les diols IV, nous nous attendions à une double scission avec les deux premiers réactifs (acide pur ou additionné de ClK), devant conduire au dialdéhyde VIII, et à une double réduction en distyryl-9.10 anthracène (3), V*a*, avec le troisième réactif ($CH_3CO_2H$ + IK).

Aucun de ces deux corps ne fut isolé dans ces réactions. Nous avons obtenu dans les trois cas du styryl-10 anthraldéhyde [1], III*b*, $C_{23}H_{16}O$. Ce corps semble se former par un processus comprenant, d'une part la scission d'une chaîne latérale, et d'autre part la réduction de l'autre. Il est curieux de noter que cette réduction se produit également en milieu non réducteur ($CH_3CO_2H$ seul ou avec ClK), mais les rendements en composé III*b* sont plus faibles (respectivement 10 et 60 % environ) qu'en milieu réducteur (70 % avec IK).

2. La double scission des deux fonctions α-diol du tétrol II s'est produite par la réaction de Malaprade-Fleury à l'acide periodique. Le diformyl-9.10 anthracène obtenu, VIII, $C_{16}H_{10}O_2$, est orangé et fond à 244-245°. Ses solutions orangées ne sont pas fluorescentes; son spectre ultraviolet

présente un net effet bathochrome par rapport à celui de l'anthraldéhyde simple III*a*.

Nous avons essayé de l'obtenir par une voie synthétique afin d'en disposer de quantités suffisantes pour l'étude de ses propriétés.

Il ne fallait pas songer à formyler directement l'anthraldéhyde III*a* par le méthylformanilide et le chlorure de phosphoryle (Vilsmeier), le sommet méso non substitué étant désactivé pour ce genre de réaction électrophile. Nous avons constaté que le blocage de la fonction aldéhyde sous forme d'acylal ou d'acétal cyclique de l'éthanediol est insuffisant. En effet, le (diacétoxyméthyl)-9 anthracène, XIII, $C_{19}H_{16}O_4$, jaune très pâle, $F_{inst}$ 199-200°, et le (dioxolanyl-1'.3'.2')-9 anthracène, XIV, $C_{17}H_{14}O_2$, jaune pâle, $F_{inst}$ 142-143°, sont tous deux très facilement hydrolysés par les acides à température ambiante. Le premier est obtenu par action, sur l'anthraldéhyde III*a*, de l'anhydride acétique en présence de $SO_4Cu$, le second par chauffage de III*a* avec l'éthanediol contenant une trace d'acide *p*-toluènesulfonique.

Nous avons réussi à obtenir le dialdéhyde VIII en utilisant comme matière première le dibromo-9.10 anthracène VI. Suivant un procédé connu ([4]), ce corps fut transformé en anthranylènedilithium VII par échange avec le *n*-butyllithium. On fit ensuite réagir le méthylformanilide, ou mieux le diméthylformamide. Le rendement par rapport au dibromo-9.10 anthracène est assez bon (50 %), de telle sorte que nous avons là une méthode simple de préparation du dialdéhyde VIII, comprenant deux étapes à partir de l'anthracène.

Les propriétés chimiques que nous avons tout d'abord étudiées sont les suivantes.

La réduction par $AlH_4Li$ donne le bis(hydroxyméthyl)-9.10 anthracène, IX*a*, $C_{16}H_{14}O_2$, déjà décrit ([5]).

L'iodure de méthylmagnésium donne facilement (Rdt 70-80 %) le bis (hydroxy-1' éthyl)-9.10 anthracène, IX*b*, $C_{18}H_{18}O_2$, $F_{ins}$ 259-260°, jaune très pâle.

Le méthylithium donne le même diol IX*b*. Mais, dans ce cas, le diol est parfois accompagné d'une substance acide, que nous avons reconnue être l'acide formyl-10 anthroïque-9, XI*a*, $C_{16}H_{10}O_3$, $F_{inst}$ 286-287°, jaune; son spectre ultraviolet est très voisin de celui de l'anthraldéhyde III*a*. La quantité de cet acide est variable; elle paraît augmenter (jusqu'à 20-25 %) avec l'excès de méthyllithium. Sans négliger le rôle possible des peroxydes pouvant exister au sein de la solution de lithien, on peut supposer que cet acide se forme par une réaction de Cannizzaro concernant une seule des deux fonctions aldéhyde. Le réactif qui aurait dû normalement produire une telle transformation, la potasse (en solution dans le méthanol), a effectivement donné le même acide, mais la technique opératoire est plus compliquée

et le rendement encore plus faible. L'autre produit de la dismutation, sans doute l'aldéhyde-alcool, n'a pu être isolé dans aucun cas; la fraction neutre, dans laquelle il devrait se trouver, est assez résineuse (surtout avec la potasse), et contient souvent de l'anthraquinone.

En vue de confirmer la formule de l'acide XI*a*, encore non décrit, nous avons fait un essai de formylation directe de l'acide anthroïque simple, XII, par la méthode de Vilsmeier; il fut totalement infructueux. Nous avons alors réduit par l'aluminohydrure de lithium l'ester méthylique XI*b*, $C_{17}H_{12}O_3$, $F_{inst}$ 161-162° (obtenu à l'aide de diazométhane), ce qui nous a encore donné le bis(hydroxyméthyl)-9.10 anthracène IX*a*.

Le bromure de phénylmagnésium transforme le dialdéhyde VIII en le diol attendu (Rdt 50-60 %), le bis(hydroxybenzyl)-9.10 anthracène, $C_{28}H_{22}O_2$, IX*c*, $F_{inst}$ 298-299°. Ce corps est peu soluble dans la plupart des solvants, à l'exception notamment du tétrahydrofuranne, avec lequel il forme un solvate stable à chaud; l'éther ne le solvate pas. Le même diol, solvaté, est obtenu avec un rendement moyen (60 %) en réduisant par $AlH_4Li$ le dibenzoyl-9.10 anthracène (6), X, en milieu tétrahydrofurannique. Le rendement en diol est faible (5 à 10 %) si on opère dans l'éther, car il se forme en plus un autre corps dont l'étude est en cours.

(*) Séance du 14 janvier 1957.

(1) G. Rio et A. Ranjon, *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 1471.

(2) G. Rio, *Ann. Chim.*, 9, 1954, p. 192.

(3) G. Rio, *ibid.*, p. 189.

(4) B. M. Mikhailoff, *Bull. Acad. Sc. U. R. S. S.*, Sect. Sc. Chim., 1948, p. 420.

(5) G. Rio, *Ann. Chim.*, 9, 1954, p. 230.

(6) J. W. Cook, *J. Chem. Soc.*, 1926, p. 1282.

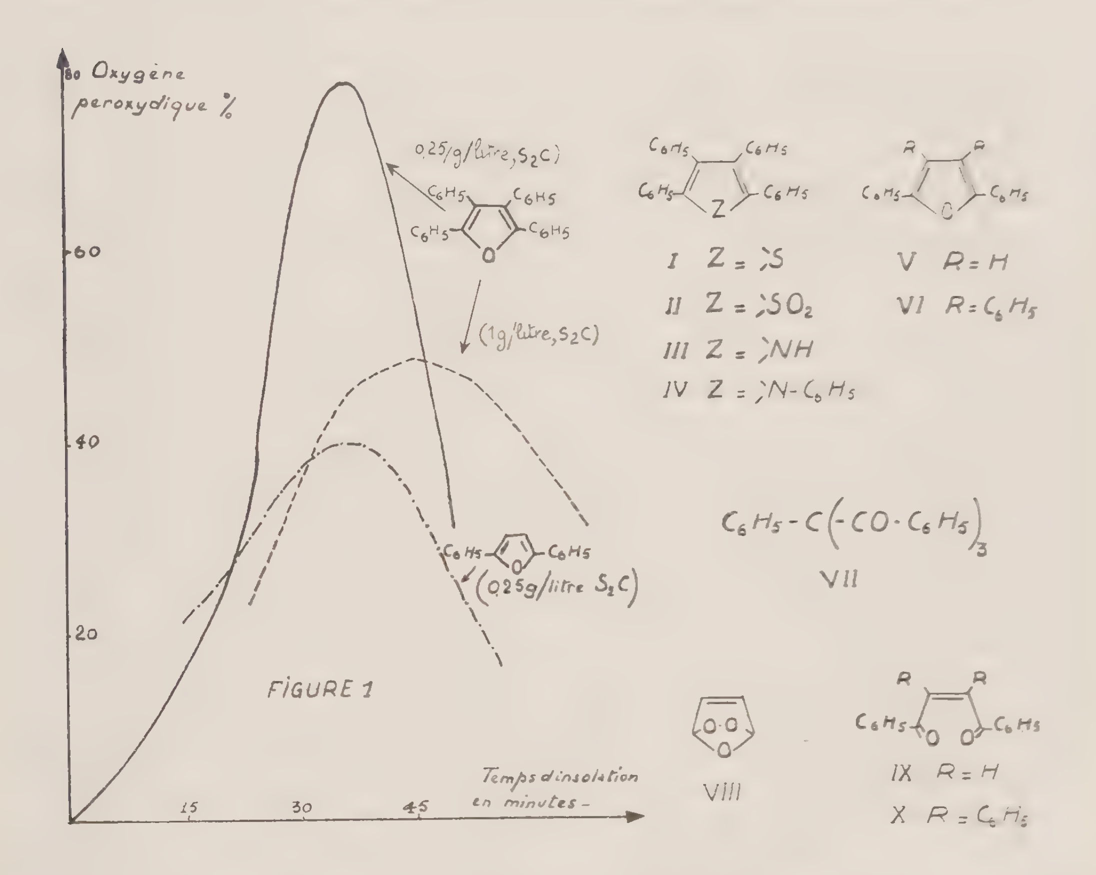
CHIMIE ORGANIQUE. — *Photooxydations de dérivés monohétérocycliques pentagonaux, polyphénylés, en séries furannique, thiophénique et pyrrolique.* Note (*) de M. Jacques Martel, présentée par M. Charles Dufraisse.

Comme premier objectif de l'oxygénation photochimique de pentadiènes monohétérocycliques, les photooxydes monomères de la série furannique ont été repérés et étudiés en solution mère. On a démontré que leur constitution était, en fait, normale et découlait, comme en série acénique, de l'accrochage d'une molécule d'oxygène aux extrémités du système diénique.

Le premier photoxyde observé chez un dérivé monohétérocyclique pentagonal polyphénylé est celui du diphénylisobenzofuranne (1). D'autres, non isolés, sont à considérer comme les intermédiaires des photooxydations des corps thiophénique (2) et pyrrolique (3) correspondants. Dans les trois cas il s'agit de benzodérivés des hétérocycles.

Nous avons étudié les séries simples, sans accolement benzénique, mais avec présence de phényles sur les sommets carbonés, au moins aux deux extrémités du diène, en vue d'éviter les inconvénients du proton sur les stabilités des photooxydes.

*a.* En séries thiophénique et pyrrolique, ou bien la photooxydation n'a pas lieu par irradiation intense aux lampes à incandescence, en solutions sulfocarboniques à 1 g/l (ou moins), cas du tétraphénylthiophène, I, et du pentaphénylpyrrole, IV, ou bien elle aboutit à des résines, sans corps défini, cas de la sulfone thiophénique, II, et du tétraphénylpyrrole, III.




*b.* La photooxydation en série furannique a retenu plus longtemps notre attention. Elle avait déjà fait l'objet, de la part de Schenck et ses collaborateurs [4], d'importants travaux ayant donné des résultats fort intéressants. Nous avons cru devoir, cependant, reprendre les études sur le diphényl-2.5 furanne, V, et sur le corps tétraphénylé-2.3.4.5, VI, en raison des conclusions tirées par l'auteur de ses expériences. D'après Schenck, en effet, le photooxyde furannique n'aurait pas la composition normale des autres photooxydes, c'est-à-dire une molécule d'oxygène par molécule de substrat, soit Fur $O_2$ (« Fur » désignant le substrat furan-

nique), mais la composition $Fur_2O_2$, avec une molécule seulement d'oxygène pour deux de furanne. Il y avait là un point de doctrine à préciser, la composition $Fur_2O_2$ excluant la formule normale de type VIII, avec la molécule d'oxygène fixée en pont aux extrémités du diène. De plus, alors que le photooxyde du corps diphénylé, V, se transforme très normalement en corps dicétonique, IX, comme le laisse prévoir sa constitution ozonidique de type VIII, celui du corps tétraphénylé, VI, se transformerait paradoxalement, non pas en la dicétone attendue, X, mais en une tricétone, VII, résultant elle-même d'un réarrangement plutôt singulier [3].

c. On a mis en œuvre la technique ayant fait ses preuves dans la préparation des photooxydes acéniques, savoir : irradiation intense de solutions sulfocarboniques très diluées (parfois jusqu'à 0,25 g/l) sans adjuvant. Les progrès de la réaction ont été suivis par des dosages, à l'iodure de potassium acétique, de l'oxygène actif, compté à raison d'un atome par molécule de photooxyde (*voir* plus loin). La figure 1 montre les variations de ce pouvoir oxydant en fonction de la durée d'irradiation. On y voit, tout d'abord, l'utilité de la dilution, puis l'influence favorable des phényles comme garnissage des sommets du noyau furannique; il en ressort, enfin, une vive destruction du peroxyde, à une vitesse assez peu inférieure à celle de sa formation. Cette décomposition est lente à l'obscurité : une perte de moitié, qui se fait en quelques minutes à la lumière, n'a lieu qu'en 24 h à l'obscurité. La lumière est donc un agent énergique de destruction du photooxyde. Ceci explique les bons effets de l'extrême dilution, qui, en accélérant la photooxydation, permet de réduire la durée de l'action lumineuse et de ses effets pernicieux.

Pas plus dans un cas que dans l'autre il n'a été possible d'isoler le photooxyde, ni même de l'entrevoir. La concentration très soigneuse, par évaporation du solvant sous vide à la température ambiante, ne laisse, au maximum, que 10 % de l'activité peroxydique. Une telle instabilité n'a rien de surprenant pour un ozonide de type VIII, quand il n'est pas stabilisé par un accolement benzénique, comme il en est pour le diphénylisobenzofuranne mentionné au début. Malgré tout, on a tenté de retarder cette décomposition spontanée par l'emploi d'inhibiteurs. L'acétanilide, l'un des protecteurs connus de l'eau oxygénée, a donné des résultats encourageants : à la dose de 100 % de tétraphénylfuranne, sans rien changer quant à la formation du photooxyde, il conserve dans le résidu sec de la concentration à froid environ les deux tiers de l'oxygène actif contenu initialement dans la solution irradiée. Toutefois, même en présence de ce stabilisateur, le photooxyde ne se trouve pas encore dans le résidu à une teneur suffisante pour déterminer sa cristallisation.

*d.* La composition et la structure du photooxyde tétraphénylfurannique découlent des dosages de l'oxygène actif et de leur confrontation avec la

nature du produit résultant de la réduction, ainsi qu'avec les rendements de cette réaction.

Si le photooxyde a la formule normale de type ozonidique, VIII, correspondant à la composition Fur $O_2$, il devra donner un atome d'oxygène actif par molécule de furanne, avec production d'une molécule de dicétone éthylénique, le dibenzoylstilbène-cis, X. Mais, s'il a la formule $Fur_2 O_2$, son devenir apparaît plus difficile à prédire ; cependant, en tout état de cause, les productions *simultanées* d'oxygène actif et de dicétone ne peuvent atteindre au maximum que la moitié des précédentes, donc 50 %, soit un demi-atome d'oxygène actif et une demi-molécule de dicétone par molécule de furanne soumise à la photooxydation. Or nos expériences sont catégoriques à cet égard : les deux rendements ont dépassé assez largement la valeur critique de 50 % pour qu'aucun doute ne subsiste quant aux conclusions à en tirer. Ainsi une solution ayant abandonné à l'iodure de potassium acétique 60 % d'oxygène actif (un atome par Fur) a fourni, comme résultat de cette réduction, 64 % de corps dibenzoylé pur, l'excédent de ce corps par rapport au peroxyde étant dû à la décomposition de celui-ci au cours de l'irradiation.

La tricétone VII, signalée par Schenck, n'a jamais été trouvée, en dépit de recherches minutieuses : elle n'est donc pas le produit direct de la photooxydation.

Le photooxyde du diphényl-2.5 furanne, V, est trop peu stable pour se prêter à la même démonstration quantitative que son analogue tétraphénylé.

Mais son comportement est, qualitativement, tout à fait semblable (réduction par l'iodure acétique en dibenzoyléthylène-cis, IX), ce qui lui assigne la même constitution ozonidique, VIII.

*En résumé*, bien que l'on n'ait pas encore réussi à isoler un photooxyde de diène monohétérocyclique pentagonal, on pense être en mesure d'affirmer que la photooxydation, quand elle a lieu, se produit chez ces diènes, comme chez les cyclopentadiènes et les acènes, par accrochage en pont de la molécule d'oxygène aux extrémités du diène cyclique.

(1) CH. DUFRAISSE et S. ECARY, *Comptes rendus*, 223, 1946, p. 735.
(2) CH. DUFRAISSE et D. DANIEL, *Bull. Soc. Chim.*, 4, 1937, p. 2063.
(3) W. THEILACKER et W. SCHMIDT, *Ann.*, 597, 1955, p. 95.
(4) G. O. SCHENCK, *Ann.*, 584, 1953, p. 156.
(5) G. O. SCHENCK, *Angew. Ch.*, 60, 1948, p. 244.

GÉOLOGIE. — *Remarques sur la tectonique de la partie normande du Massif Armoricain.* Note de M. **Maurice-J. Graindor**, présentée par M. Paul Fallot.

L'existence de chevauchements dans la région située entre Mortain et Alençon et l'analogie structurale des divers synclinaux paléozoïques de Normandie ouvrent des perspectives vers l'identification des diverses phases orogéniques ayant affecté le Paléozoïque du Nord-Est du Massif Armoricain.

La tectonique de la partie normande du Massif Armoricain a été analysée surtout par A. Bigot qui a attiré l'attention sur l'existence de « mouvements tangentiels avec déplacements horizontaux » et admettait que « les lignes de contact anormal qui limitent du côté du Nord les synclinaux paléozoïques doivent être interprétées comme la trace sur la surface topographique, de la surface des plans de chevauchement qui peuvent être comparés aux *thrust planes* des Highlands d'Écosse » ([1]). Selon le même auteur, ces mouvements seraient dus à une poussée du Sud vers le Nord, sauf dans le Nord du Cotentin où les poussées sont dirigées du Nord vers le Sud ([2]). Cette interprétation pour la région de Cherbourg paraît indiscutable, encore qu'incomplète car, dans la Hague, ces mouvements ont déterminé, semble-t-il, des imbrications justifiant l'extension à l'affleurement de certaines formations comme les grès feldspathiques au Sud de Beaumont et à l'Ouest de Sainte-Croix-Hague.

Dans les autres synclinaux à formations paléozoïques postérieures au Briovérien, je considère qu'il faut attribuer à une poussée du Nord vers le Sud les chevauchements du Briovérien ou des granites sur le flanc Nord de ces synclinaux.

Une étude récente, avec des levés, aussi précis que le permettent les conjonctures, et l'exécution de 25 coupes transversales réalisées à travers les synclinaux de La Ferrière-aux-Étangs et de Bagnoles-de-l'Orne, m'a amené à une conclusion opposée à celle de A. Bigot sur le sens des chevauchements.

La région analysée est située entre Mortain et Alençon où se trouve un massif ancien, admis depuis A. Bigot ([3]), massif qui demeura longtemps émergé, jusqu'à l'Ordovicien. L'érosion antécambrienne et cambrienne de ce massif a fourni les éléments d'une sédimentation particulièrement riche en feldspaths ([4]). Sur ces formations orientées Est-Ouest (les granites sont syntectoniques des plissements cadomiens) reposent en discordance les assises siluriennes et dévoniennes des synclinaux de Le Chatelier-La Ferrière-aux-Étangs et de Domfront-Bagnoles-de-l'Orne dont l'orientation initiale était Nord-Nord-Ouest Sud-Sud-Est; par suite d'un *accident oblique* qui affecte surtout le synclinal de La Ferrière-aux-Étangs, celui-ci

prend une direction Nord-Ouest-Sud-Est. Un même accident oblique affecte le synclinal de Domfront-Bagnoles-de-l'Orne, mais de manière beaucoup moins marquée. Ces deux synclinaux, sans que la cause en soit actuellement expliquée, subissent un renversement et sont basculés localement vers le Nord, à l'Ouest de La Ferrière-aux-Étangs pour l'un et à l'Ouest de Domfront pour l'autre.

Bien que l'analyse structurale en soit rendue difficile du fait de la médiocrité des affleurements au contact des bords nord de ces synclinaux avec le massif ancien, une carrière, à Mont Albert, au nord de Saint-Michel-des-Andaines, permet d'observer le flanc Nord renversé du synclinal de La Ferrière (pendage de 60° Nord) dans le grès armoricain. Ce flanc nord existe sur plus de 2 km et disparaît au Nord-Ouest et au Sud-Est, chevauché par le Briovérien.

De plus, à l'Ouest et à l'Est de Saint-Michel-des-Andaines, on peut dénombrer au moins cinq grands lambeaux de grès armoricain (d'environ 500 m de long sur 200 m de large) flottant sur le Gothlandien ou le Gédinnien par l'intermédiaire d'une brèche d'écrasement. Ces lambeaux ne paraissent pouvoir venir que du Nord. A l'appui de cette hypothèse, il faut noter l'existence, en plus des lambeaux signalés ci-dessus, d'une série d'affleurements de grès armoricain entre Magny-le-Désert er Orgères, au Nord-Est de Saint-Michel-des-Andaines, qui jalonnent une courbe idéale raccordant le flanc nord du synclinal de La Ferrière-aux-Étangs à celui de la forêt de Monaye. Le flanc nord de ce dernier est très écrasé et le grès armoricain y est pincé en trois écailles espacées le long du contact avec les formations antécambriennes. Le chevauchement atteint en plan son maximum visible à la flèche de la courbe qui passe par Saint-Michel-des-Andaines et permet d'estimer que le lambeau le plus avancé est à une distance de 3 km du contact anormal situé au Nord du synclinal.

Le synclinal de Domfront-Bagnoles-de-l'Orne subit aussi une poussée analogue du Nord-Est vers le Sud-Ouest, mais beaucoup plus atténuée, entre Perrou et Domfront.

Comme l'a indiqué A. Bigot ([3]), ces synclinaux sont bien affectés de failles obliques à surface pendant vers le Sud provoquant une variation d'épaisseur, surtout du grès armoricain et du grès de May, par une répétition des assises due à ces failles. Mais ces failles sont *normales* et traduisent des réajustements.

Outre ces données observées, il convient d'ajouter que l'existence de chevauchements du Sud vers le Nord s'accorderait mal avec la présence, au Sud de ces synclinaux, de la partie la plus élevée du massif ancien.

Il existe donc dans cette partie de la Basse-Normandie les indices de trois phases tectoniques, la plus ancienne appartenant aux mouvements cadomiens et ayant affecté le Briovérien et les granites. Les deux autres

ne peuvent être datées que relativement : la plus ancienne ayant plissé les synclinaux à formations allant de l'Ordovicien au Gédinnien inclus, la plus récente provoquant des chevauchements, obliques par rapport à ces synclinaux, et postérieurs à leur plissement.

Des observations analogues pourraient être faites dans toute la Normandie. Les mouvements rappelés ci-dessus pour la région de la Hague affectent aussi les synclinaux du Cotentin, parmi lesquels celui de Lessay, carbonifère, et celui de Regneville à formations appartenant au Dinantien, ce qui assigne une limite inférieure à ces mouvements provoquant les chevauchements : ils ne peuvent être antérieurs aux mouvements sudètes.

Les données résumées ici montrent qu'on paraît s'approcher du moment où pourra être établie une discrimination entre les diverses phases orogéniques ayant affecté le Nord-Est du Massif Armoricain.

(1) A. Bigot, *Congr. Géol. Intern.*, *C. R. XIII<sup>e</sup> sess.*, 1922, p. 380-386.
(2) A. Bigot, *Comptes rendus*, 196, 1933, p. 515.
(3) *Bull. Soc. Géol. Fr.*, (4), 4, 1904, p. 908-953.
(4) M. J. Graindor, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 504.

GÉOLOGIE. — *La série dinantienne du Morvan.*

Note de M. **Jean Guffroy**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Le Tournaisien n'est pas représenté dans le Morvan, contrairement aux vues anciennement admises. La série dinantienne y est tout entière d'âge viséen.

Jusqu'à ce jour, on considérait le Dinantien du Morvan comme comprenant les deux étages : Tournaisien et Viséen.

La distinction d'une série inférieure d'âge tournaisien reposait sur l'existence, au sein des sédiments situés à la base de ce Dinantien, d'une riche faune de Brachiopodes, parmi lesquels un *Spirifer*, rapporté à l'espèce caractéristique du Tournaisien, *Spirifer tornacensis*, par A. Julien (1) et, à sa suite, mais non sans quelque hésitation, il convient de le remarquer, par A. Michel-Lévy dans son ouvrage capital sur les terrains primaires du Morvan (2).

Or, la révision de cette faune m'a révélé qu'il s'agit, en réalité, d'une part, d'espèces pouvant se rencontrer à un niveau quelconque du Dinantien (par exemple *Tylothyris laminosa* Mc Coy, *Syringothyris cuspidatus* Martin), mais d'autre part, d'une grande majorité d'espèces viséennes, entre autres : *Spirifer bisulcatus* Sowerby, *Sp. trigonalis* Martin, attribués par erreur au (ou rapprochés du) *Sp. tornacensis* de la faune de Tournai. En fait, ils appartiennent au groupe des Spirifers à côtes bifurquées, bien différents de la lignée des *Sp. verneuili* et *Sp. tornacensis*.

Par suite, on est amené à considérer comme d'âge viséen toute la série dinantienne du Morvan. Et l'absence de grands *Productus*, parmi les nombreux échantillons de cette faune, incite même, au moins provisoirement, à rapporter les schistes fossilifères, décrits par A. Michel-Lévy, à la partie inférieure de cet étage.

A l'aide de mes observations personnelles et des données fournies par les travaux de A. Michel-Lévy, on peut résumer la succession stratigraphique des sédiments paléozoïques fossilifères du Morvan, antérieurs au Terrain houiller, de la façon suivante :

VISÉEN SUPÉRIEUR :

IV. « *Tufs microgranulitiques* » (= « Tufs anthracifères ») ([3]).

VISÉEN INFÉRIEUR :

III. « *Orthophyres* » (= trachytes) *de la Vieille Montagne* (près de Saint-Honoré-les-Bains), de Boucharin (à 2 km au Sud-Est de Savigny-Poil-Fol). « Tufs et brèches orthophyriques » de Savigny-Poil-Fol. Grès et poudingues.

II. *Schistes de Saint-Seine* ([4]), d'Apussy (à 2 km au Nord de Ternant), de la Varville (près d'Avrée), de La Forge de la Loge (à 1 km au Nord de Saint-Seine), à *Spirifer bisulcatus* Sow (ex. *tornacensis*), *Productus pustulosus* Phill., *Phillipsia derbyensis* Martin (La Forge de la Loge).

I. *Poudingues de Bourbon-Lancy* (Ternant, Conneuf), à galets de quartzites, de grès, d'arkoses, de lydiennes, de quartz, d'albitophyres, selon les points considérés. Intercalations schisteuses ou arkosiques, en particulier arkoses ou grès à plantes de Saint-Aubin-sur-Loire, de Charmes (à 3 km de Saint-Aubin).

*Discordance bretonne* (= lacune du Tournaisien).

FAMENNIEN. — Schistes à *Beyrichia* et *Cymaclymenia*, avec coulées et tufs d' « albitophyres » (= Trachytes albitiques) ([5]).

FRASNIEN. — Calcaire et calcaire dolomitique de Diou, Gilly, en lentilles récifales, à *Rhynchonella cuboïdes*.

Le calcaire frasnien forme, dans le Morvan, le noyau des anticlinaux, de sorte que l'on ignore actuellement s'il existe des formations dévoniennes fossilifères plus anciennes.

On connaît, toutefois, du Viséen directement transgressif sur des gneiss redressés, d'une part, dans la région de Tarare (Loire), d'autre part, en Auvergne.

Désormais, tout le Carbonifère du Morvan étant d'âge viséen, il n'y a plus d'argument sérieux pour séparer, comme avait dû le faire A. Michel-Lévy, les lentilles calcaires à *Endothyra* de Cussy-en-Morvan et de l'Huis-Prunelle (à 3 km au Sud-Ouest de Gien-sur-Cure), — précédemment seules attribuées, avec les « Tufs microgranulitiques », au Viséen — de l'étage des schistes de Saint-Seine à *Spirifer*. Plus simplement, on peut considérer ces épisodes calcaires comme insérés dans cet étage. Inconnus au Sud du Morvan, mais connus à Recoulon ([6]) dans l'étage à Spirifers, ces calcaires apparaissent, à Cussy, comme des reliques du Viséen ayant

échappé au métamorphisme. Ces mêmes calcaires, du Viséen inférieur, se développent plus au Sud dans la région de Tarare [à Azolette en particulier ([7])], où ils ont fourni *Chonetes comoïdes* Sow., espèce caractéristique de ce niveau.

Des recherches ultérieures me permettront peut-être de préciser, s'il y a lieu, la succession stratigraphique donnée ci-dessus et d'établir la répartition des différents faciès dans le Morvan.

*Conclusions.* — Le Viséen inférieur du Morvan se présente donc comme un cycle sédimentaire simple, débutant par une série détritique transgressive (I), ayant son paroxysme avec l'étage des schistes et calcaires (II), et se terminant par un étage de régression, de nouveau détritique (III), accompagné de venues orthophyriques.

Quant au Viséen supérieur, dominé par les éruptions rhyolito-dacitiques du Morvan, c'est un complexe où les formations continentales (intercalations charbonneuses de Ménessaire) alternent avec des dépôts marins (schistes à *Productus*).

Les progrès récents de la stratigraphie, en particulier les révisions faites par M[gr] G. Delépine et d'autres auteurs, ont fait apparaître, tant dans le Massif Armoricain que dans le Massif Central, la Montagne Noire, les Pyrénées et les Vosges ([8]), que le Carbonifère marin y était limité à la transgression viséenne et que le Tournaisien y faisait défaut. Dans toutes ces régions, la transgression marine carbonifère a succédé à une lacune (absence du Tournaisien et parfois du Dévonien supérieur) marquant une période d'émersion qui correspond à la phase orogénique bretonne. Seul le Morvan demeurait une exception. Il entre désormais dans le cadre paléogéographique général, qui fait de la Cordillère de l'Europe moyenne, surgie à la fin du Dinantien (phase orogénique sudète) une région qui fut déjà soumise tout entière à une émersion temporaire à la fin du Dévonien.

([1]) *Comptes rendus*, 110, 1890, p. 736, et *Le terrain carbonifère marin de la France centrale*, 1896.

([2]) *Thèses Sc.*, Paris, 1908.

([3]) L'assise des « Tufs anthracifères » a livré dans le Forez, près de l'Ardoisière, à M. Chichery, des fossiles dans une intercalation schisteuse, parmi lesquels *Productus giganteus* et *Prod. latissimus*, ce qui confirme son âge Viséen supérieur (J. Jung, M. Chichery et O. Vachias, *Mém. Soc. géol. Fr.*, n° 38, 1939, p. 7).

([4]) Cette assise schisteuse renferme les niveaux de lydiennes à Radiolaires signalés par A. Michel-Lévy (*Comptes rendus*, 188, 1929, p. 806), aux environs de Bourbon-Lancy, à Ternant et plus au Nord : Les Creux (à environ 2,5 km à l'Est d'Anost), Cussy-en-Morvan (à 6 km à l'Est-Nord-Est d'Anost).

([5]) Ces tufs seraient entremêlés de quelques minces bancs de lydiennes, aux environs des Jocquets et des Jollinets (à 6 km à l'Est de Saint-Aubin) (A. Michel-Lévy, *Thèses Sc.*, Paris, 1908, p. 25).

([6]) A Recoulon (an Sud-Est d'Avrée), en effet, à mi-chemin entre les gisements de

Bourbon-Lancy et ceux de Cussy, existent, dans les schistes à Spirifer, des bancs de calcaire noir et de calcschistes à Fenestelles, *Rhabdomeson*, *Orthothetes crenistria* et plantes; ce sont les « schistes noirs, durcis et micacés » de A. Michel-Lévy (*loc. cit.*, p. 48).

(7) A. Michel-Lévy, *Thèses Sc.*, Paris, 1908, p. 157.

(8) P. Corsin, C. Gagny et M. Mattauer, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 1908.

GÉOLOGIE. — *Utilisation des amphibolites pour interpréter la tectonique du Bocage vendéen.* Note de M. **Gilbert Mathieu**, présentée par M. Pierre Pruvost.

La mise au point des contours des deuxièmes éditions des cartes géologiques de Nantes et de La Rochelle au 1/320 000e qui comprennent la totalité du Bocage vendéen fait apparaître des analogies de structure entre les diverses parties du Massif primaire au Sud de la vallée de la Loire.

1. *Anticlinaux principaux.* — Trois accidents anticlinaux majeurs présentent le même style tectonique et produisent le même effet dans la partie centrale du Bocage vendéen, amenant le retour périodique en affleurement des amphibolites.

1° L'anticlinal de Clisson, Torfou-Tiffanges, Saint-Amand-sur-Sèvre met en contact, au Nord, les gneiss à deux micas, les amphibolites granulitisées de Vallet Montfauçon avec le Briovérien séricitique (micaschistes supérieurs) des Mauges. On observe la présence de migmatites hétérogènes sur le bord Nord faillé.

2° De même le pli-faille anticlinal de Montaigu-Vendée à Bazoges-en-Paillers fait buter les gneiss de Montaigu, puis les amphibolites de Saint-Georges-de-Montaigu et Pont-Légé, contre le Briovérien non métamorphique de la Guyonnière.

3° L'anticlinal très allongé débutant à Mervent pour remonter vers Paimbœuf, par les Essarts et Rocheservière, fait affronter les gneiss supérieurs et diverses lentilles d'amphibolites avec le Carbonifère, le Cambrien, le Silurien ou même le Dévonien de la fosse de Chantonnay.

Ces anticlinaux sont tous trois de style assez vertical, poussés du Sud-Ouest vers le Nord-Est, avec petites amandes de granulite écrasée dont les plus typiques sont celles de la Mouhée au Sud de Chantonnay et de Mervent.

2. *Alignement principal des roches vertes du Bocage vendéen.* — La structure du Massif armoricain au Sud de la Loire peut être éclaircie par l'étude de la répétition des bandes d'amphibolites dans lesquelles Ch. Barrois a vu un ancien sédiment de base du Briovérien riche en éléments ferromagnésiens. Il en a donné une carte (1) estimant la puissance des amphibolites à 500 m (chiffre qui semble un minimum à Saint-Georges-de-Montaigu). A travers le Bocage vendéen, puis la Gâtine de Parthenay,

nous constatons un alignement constant en direction Nord-Ouest-Sud-Est de lentilles de roches basiques à amphibole. En allant de la Bretagne au Bassin d'Aquitaine nous avons :

1° Amphibolites de Vertou, la Haie-Fouessière, Vallet, Montfauçon;

2° Lentilles de diorite du Puy-Saint-Bonnet à Châtillon-sur-Sèvre;

3° Amandes de diorite de Cirières (à l'Ouest de Bressuire);

4° Enclaves d'amphibolite de Laubreçais à l'intérieur du granite (au Nord de Clessé) et d'Adilly;

5° Amandes de diorite du Tallud (Ouest de Parthenay);

6° Multiples amandes de diorite de Saint-Lin et Soutiers-en-Gâtine (entre Parthenay et Saint-Maixent).

La position des amphibolites par rapport aux axes des plis, en les considérant comme situées à la base du Briovérien, permettrait d'apprécier l'ampleur des anticlinaux. Ainsi l'anticlinal de Parthenay [2], de style assez vertical, bordé de mylonites (Pont-Rousseau à l'Ouest, étang de l'Orgère à l'Est) et à noyau de granite granulitique, présente sur ses deux flancs des lentilles de diorite. On peut donc penser que l'anticlinal des Cornouailles joue dans la partie profonde de l'Infra-cambrien [3]; l'anticlinal de Parthenay ferait le prolongement de celui de Torfou-Tiffanges, tandis que l'anticlinal de Montaigu se dirige sur Pouzauges, puis Secondigny-en-Gâtine.

3. *Bandes d'amphibolites entre le Val de Loire et la côte atlantique.* — Les répétitions de l'horizon basique du Briovérien inférieur nous donnent successivement :

1° Bande du Lorroux-Bottereau, Saint-Christophe-de-la-Couperie (direction du Léon);

2° Bande de Vallet, Montfauçon, Laubreçais, Soutiers;

3° Bande de Montaigu, Saint-Georges, Pont-Légé;

4° Bande de la forêt de Mervent, les Essarts, Saint-Denis-la-Chevasse, Rocheservière (bande de Paimbœuf de Ch. Barrois);

5° Bande du Fenouiller (au Nord de Saint-Gilles).

En dehors de ces alignements et dans l'éventail des plis qui s'ouvrent à l'Est, entre l'axe granulitique principal des Deux-Sèvres et Thouars, il y a dans la vallée du Thouet la masse importante des amphibolites de Louin à Airvault qui sont en réalité des diorites écrasées et appartiennent à la bande de roches basiques exploitées à l'Ouest, dans la vallée du Thouaret, par les grandes carrières de microdiorites de Saint-Varent.

En outre, les deux massifs de gabbro du Pallet (région nantaise) [4] et de Massais-Bouillé-Saint-Paul dans le Thouarsais constituent, avec les éclogites du Lac de Grand Lieu, un alignement Est-Ouest. Les gabbros sont postérieurs au Briovérien et antérieurs aux granites carbonifères.

Les roches vertes basiques d'âge divers forment des traînées, soit en

direction du Léon, soit en direction armoricaine; elles donnent des arguments sur l'importance des ridements carbonifères.

(1) Ch. Barrois, *Bull. Carte géol. France*, 27, n° 187, 1932, p. 39-43.
(2) G. Mathieu, *Comptes rendus*, 223, 1946, p. 424.
(3) P. Pruvost, *Ann. Hébert et Haug*, 7, 1949, p. 348.
(4) A. Lacroix, *Bull. Serv. Carte Géol.*, 10, n° 67, 1898.

GÉOLOGIE. — *Le conglomérat sidérolithique de Doyet-Montvicq (Allier).* Note de M. **Marc Deschamps**, présentée par M. Pierre Pruvost.

En Bourbonnais, l'Arkose de Cosne, qui représente le Sidérolithique, repose sur le Stéphanien, à Montvicq (Allier), par l'intermédiaire d'un conglomérat dont les caractères pétrographiques permettent de le distinguer des conglomérats et arkoses du Houiller.

En dépit d'observations répétées, des savants comme A. Dollfus, H. Fayol et L. de Launay ne sont jamais parvenus à se mettre d'accord sur l'âge des morts-terrains du Bassin houiller de Commentry (1) et sur les rapports de l'arkose de Cosne avec les autres formations voisines, saxoniennes, triasiques, hettangiennes et sidérolithiques.

C'est ainsi que sur la route nationale de Montluçon à Moulins, en face du village de Montvicq, une carrière dite « La Souche », a longuement retenu l'attention de L. de Launay (2), qui, décrivant la roche de Montvicq, fait remarquer qu'elle est « en relations avec des phénomènes hydrothermaux », qu'elle est « identique aux argiles et aux grès sidérolithiques de la vallée du Cher » (feuille de Montluçon Nord-Ouest) et dont, ajoute-t-il, « les considérations stratigraphiques ont seules permis de les distinguer ». En réalité, ces considérations consistaient en la présence supposée de plantes permo-houillères, argument dont nous avons fait précédemment justice (3).

J'ai donc repris, sur les conseils de M. P. Pruvost, l'étude de ce complexe de morts-terrains.

1. *L'arkose de Cosne supporte directement les calcaires lacustres du Berry.* — On constate, en effet, que ces calcaires reposent en lambeaux sur l'arkose de Cosne, rouge ou blanche, à 2,500 km au Sud-Est de Chamblet, lieu dit Bouchat (feuille de Montluçon); ces bancs comportent des lits de silex fortement disloqués assis sur un calcaire blanc grumeleux concrétionné et séparés par des marnes verdâtres, au milieu desquelles on trouve encore des blocs de meulières calcédonieuses. L'arkose qui supporte ces calcaires leur est nettement associée, ce qui explique que L. de Launay ait insisté sur les rapports de l'arkose de Cosne avec les formations rouges sidéro-

lithiques. D'ailleurs, en bordure du massif ancien faillé de la vallée du Cher, j'ai observé au Château de Magnette, à l'orée du Bois d'Aude, la même superposition des calcaires du Berry ($m_{_{III}}a$) et des argiles et grès en ce point notés comme sidérolithiques ($m_{_{II}}b$). Non loin de Montvicq, à Commentry, à l'orifice de la galerie d'écoulement de la mine, Boulanger [4] a signalé en 1844 la présence d'un calcaire, maintenant invisible. Il doit reposer sur l'arkose de Cosne qui forme, à Commentry même, la pointe comprise entre la porphyrite de Saint-Front et les chemins du Vieux-Bourg et de Colombier.

2. *Caractères du conglomérat de base.* — En plusieurs points, j'ai suivi et cartographié le conglomérat de base de l'arkose de Cosne : à Doyet-Guignardière, où il s'appuie à la fois sur le granite et le gneiss, à la carrière de la Souche-Montvicq, déjà signalée ci-dessus, où l'on voit le repos de la série de Cosne sur le Houiller incliné à 10° au Sud, puis à la carrière du Puits Sainte-Marie à Montvicq, où elle repose également sur le Houiller. Ses caractères sont nettement différents de ceux des sédiments houillers. A la Souche-Montvicq, au-dessus du conglomérat, l'assise sidérolithique est faite essentiellement d'arkose de couleur grise, disposée en nappes subhorizontales, à cheval sur le granite et le Stéphanien supérieur. Elle est composée d'orthoses blanc nacré, englobées dans un ciment d'opale et de calcédonite, puis entourées d'un matériel plus fin, de nature quartzo-feldspathique, issu probablement des granites à orthoses blanches du massif de Varennes (feuille de Clermont, zone Sud). Sa puissance est de 1 à 3 m. Elle admet des lits plus fins à muscovites noyées dans un même ciment d'opale, alternant avec une arkose grossière. A la limite de ces deux dépôts, s'intercale une zone rubannée de silice colloïdale imprégnée d'hydroxydes (gœthite et lépidocrocite), en dessous de laquelle on voit une traînée de sables fins argileux.

A la base de l'arkose et en lits peu épais, interstratifiés, apparaît une première couche d'argilolite de 3 cm d'épaisseur, une lentille de kaolin pulvérulent où sont associés des galets de quartz, de quartzites et de chailles jurassiques, de 2 à 4 cm de longueur. Un deuxième passage d'argilolite, de même épaisseur que la précédente s'observe, cette fois, en plein poudingue. Au point où cette argilolite vient au contact immédiat du Houiller schisteux, j'y ai retrouvé des empreintes de plantes, telles que *Annularia longifolia*, *Annularia sphenophylloides*, *Calamites suckowi*, *Pecopteris polymorpha*, là même où de Launay avait fait des observations identiques.

Le conglomérat polygénique a donc incorporé des blocs de schistes houillers, altérés en argiles. Incliné de 5° au Nord-Ouest, il a une constitution minéralogique analogue à l'arkose précédemment décrite. On y trouve, en plus des plagioclases, tels que l'oligoclase, l'albite, l'andésine, des

minéraux lourds comme le zircon, la tourmaline et la brookite. Ainsi, l'érosion de la surface hercynienne a mélangé des blocs de schistes houillers et des grès à débris de plantes houillères aux cailloux cristallins du conglomérat. Mais la présence également incontestable, aussi bien dans le conglomérat que dans les assises contemporaines, de galets de silex jurassiques, de minéraux issus du Permo-trias (tourmaline, zircon), ainsi que des blocs de grès rouges à ciment de limonite (Sidérolithique remanié), établit pétrographiquement l'âge tertiaire de l'arkose de Cosne et de sa formation de base.

Ajoutons que ce conglomérat se charge vers le Sud de galets variés, tels que : granites à biotite, pegmatites à tourmaline, gneiss supérieurs, micaschistes, quartzites micacés, etc. A la carrière du Puits Sainte-Marie, les apports de roches métamorphiques prédominent, tandis que des venues ferrugineuses et des dépôts de nature calcédonitique ont altéré le matériel sédimentaire antérieurement consolidé.

*Conclusions.* — Ainsi, dans le Sud de la feuille de Moulins, la sédimentation continentale sidérolithique devient de plus en plus grossière. C'est un sidérolithique de transport. C'est pourquoi nous désignons sous le nom de *conglomérat de Doyet-Montvicq*, cette assise de base de l'arkose de Cosne et du Sidérolithique bourbonnais. Et ce faciès grossier est susceptible d'envahir la formation dans la direction du Sud et de l'Ouest.

(1) A. Brongniart, H. Fayol et L. de Launay, *Description du Bassin de Commentry*, 1887.

(2) *Bull. Serv. Carte géol. Fr.*, n° 30, 1892-1893, p. 18.

(3) L. Bougnières, M. Deschamps et P. Pruvost, *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 1361.

(4) *Statistique géologique de l'Allier*, 1844.

## GÉOLOGIE. — *Sur l'abrasion d'un paléodelta amazonien.*

Note de M. **Jean Pimienta**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Ayant observé une avancée marine actuelle sur la côte Sud de l'estuaire de l'Amazone, l'auteur pense qu'elle a pu submerger un ancien delta. En effet, la sédimentation subsidente, remplissant depuis le Secondaire la partie la plus aval du *graben* de l'Amazone, est typiquement deltaïque, avec des cyclothèmes d'origine peut-être en partie climatique.

Le confluent de l'Amazone avec le Rio Tocantins se trouve exceptionnellement à l'embouchure même. En outre cette embouchure est un estuaire, alors que l'Amazone, qui a apporté à la mer un matériel alluvial considérable, aurait dû former un delta. Déposée en milieu rythmiquement marin et continental, la sédimentation terrigène remplit un *graben* limité par de l'Archéen abaissé par failles. Elle a été explorée par plusieurs

sondages de la Société de recherches pétrolières « Petrobas », la plus grande épaisseur ayant été traversée à Cururú, avec, au-dessus de l'Archéen, 3 848 m, dont les 2 580 m supérieurs sont attribués au Tertiaire et au Quaternaire.

Malgré des eaux colorées par des acides humiques, mais peu chargées en troubles comme les eaux tropicales en général (1), en raison de son grand débit, l'Amazone dépose à son embouchure beaucoup de vases, intégralement transportées le long du littoral Nord par un transfert marin actif. L'interprétation morphologique de la côte Nord colmatée par les vases et son accès même étant difficiles, j'ai commencé par étudier la côte Sud.

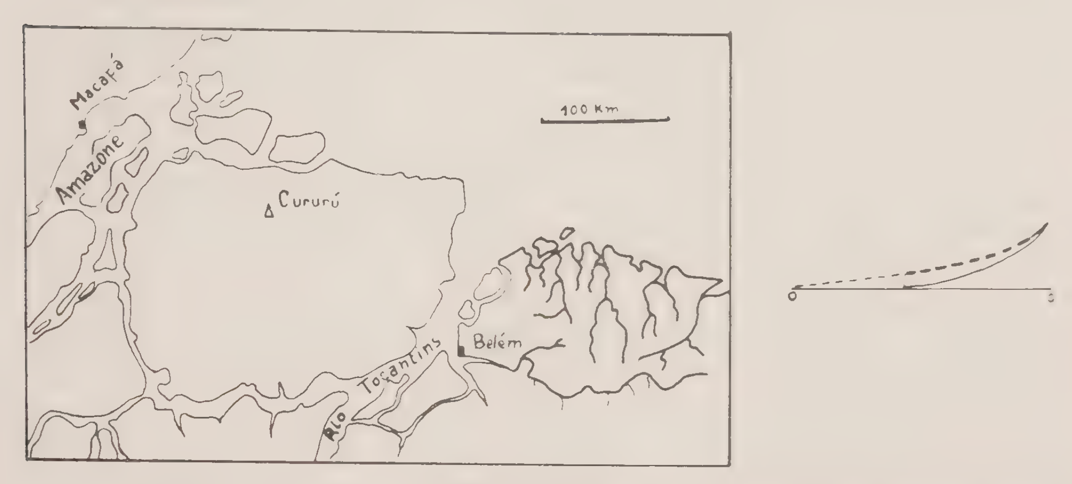
Cette côte est formée par les sédiments fluviatiles miocènes et post-miocènes, qui ont été relevés sur les bords du *graben*, en même temps qu'ils s'enfonçaient dans son axe. Ce sont des calcaires, des limons et des sables peu consolidés, terminés en plusieurs endroits par des falaises soumises à une abrasion marine. J'ai pu voir que ces falaises reculaient rapidement, laissant sur un littoral très plat une plate-forme d'abrasion, dont les blocs sont consolidés d'une carapace de latérite ayant pris naissance dans la zone de balancement des marées. D'une amplitude de 10 à 13 m, les marées découvrent la plate-forme d'abrasion sur plusieurs kilomètres, mais au dire des pêcheurs qui y traînent des chaluts, elle se prolongerait au large sur une vingtaine de kilomètres.

D'autres observations m'ont permis de confirmer l'importance de l'avancée marine, car de petits fleuves littoraux, qui sur cette côte ne rejoignent pas le bassin de l'Amazone, ont dû remanier leurs courbes de lit à la suite du recul de leurs embouchures. Or ils avaient antérieurement, lors de périodes sans forêts, construit des terrasses de graviers et gravillons cimentés par une croûte de latérite. Descendant jusqu'aux falaises littorales en 30 km depuis une altitude de 100 ou 200 m, ces terrasses sont nettement inclinées, mais les lits actuels ont recreusé leur partie aval, car à la limite de petits estuaires remontés par les marées ils se trouvent 4 m en dessous d'un de ces niveaux, et ils s'en rapprochent régulièrement et progressivement pour l'atteindre 30 km en amont.

Il existe d'ailleurs plusieurs niveaux de terrasses déjà connus dans la région — notamment une haute terrasse, dont les galets de quartz parfaitement polis atteignent le kilogramme — mais il me paraît impossible de chercher à définir des variations eustatiques, compliquées encore par la tectonique régionale, avant d'avoir complètement suivi l'évolution du réseau hydrographique signalée pour la première fois ici.

L'avancée marine n'a pas seulement affecté les cours d'eau secondaires : elle a également obligé l'Amazone et le bas Rio Tocantins à entailler leurs berges, mais ce recreusement n'est visible qu'en de rares lieux qui

se trouvent préservés de la dégradation des sols et qui ne sont pas dissimulés sous la couverture forestière. C'est le cas pour la rive gauche de l'Amazone à Macapá, où l'on connaît une berge en talus vertical conservée par une cuirasse de latérite caverneuse formée postérieurement, la « *cangua* ». Cette terrasse est élevée de 7 m et dépasse de 3 m le niveau des hautes mers.




*A gauche*, croquis de situation : en traits forts la côte d'abrasion et les fleuves littoraux étudiés. *A droite* schéma de la modification de l'ancien profil en long de ces fleuves (en tiretés) à la suite de l'avancée marine (O O : niveau de la haute mer).

Vers le Sud, sur le rivage du bouclier brésilien et des formations de Gondwana, il reste la trace d'une abrasion marine générale due sans doute à la transgression flandrienne. Mais la côte s'est stabilisée après avoir subi un recul sans doute modéré, et des cordons sableux protègent les falaises mortes d'une nouvelle abrasion. La continuation de l'avancée marine sur le seul rivage amazonien tient en partie à ce que l'amplitude des marées y est beaucoup plus forte qu'ailleurs, où elle est de l'ordre du mètre; l'avancée marine est facilitée aussi par l'absence de roches résistantes. Mais ces causes me paraissent secondaires, et la cause première ne peut être que la continuation de la subsidence du fossé amazonien, subsidence qui a d'ailleurs entraîné en profondeur les roches cristallines résistantes et même creusé un golfe dans lequel s'amplifient les marées, tandis que le bouclier brésilien est demeuré stable.

On peut donc penser que l'avancée marine a fait disparaître un promontoire deltaïque formé quand la sédimentation amazonienne remplissait le *graben*. Alternativement marine et continentale, celle-ci implique les fréquentes variations de rivages caractérisant les deltas.

Si la transgression actuelle est due à ce que la subsidence n'est pas compensée par un apport suffisant de sédiments (la forêt empêchant l'érosion du bassin versant), il s'est aussi formé au cours des transgressions

précédentes des roches non mêlées d'apports terrigènes. C'est ainsi qu'une transgression du Miocène supérieur s'est étendue plus loin que la transgression actuelle, laissant un calcaire fossilifère affleurant sur le flanc Sud du *graben*. La faune littorale (*Pecten*, *Cardium*, etc.) est accompagnée de lits de feuilles déposées sans doute en eau calme au voisinage de basses terres forestières. Le recul de la mer, qui a suivi au Pliocène, a dû se faire en période d'érosion, puisqu'il s'est déposé au-dessus du calcaire des sables et des graviers (avec des restes de tortues) interstratifiés de sols latéritiques [2].

*Conclusion.* — Dans la mesure où il est possible d'étendre des observations encore isolées à une unité géologique de dimension exceptionnelle (mais pas nécessairement plus compliquée pour autant), l'Amazone se terminerait en un delta caractérisé par des cyclothèmes alternativement marins et continentaux. Si son embouchure a actuellement une morphologie d'estuaire, c'est que nous vivons une période marine de son évolution deltaïque.

Les faciès de la sédimentation subsidente laissent encore supposer que la mer avance quand le bassin versant est protégé, comme aujourd'hui, de l'érosion par la forêt, et qu'elle recule quand une période de dénudation rend l'alluvionnement littoral abondant. La preuve de l'existence de ces périodes de dénudation est apportée par les nappes de galets et les croûtes latéritiques.

[1] Il n'existe pas encore de mesures suivies du débit solide.

[2] Le niveau de base de la régression est visible dans des puits creusés par F. Akermann, qui avait deviné le calcaire sous le sol forestier en observant les fourmilières.

## SÉDIMENTOLOGIE. — *Les grèzes litées comme type de glacis alluvial.*

Note de M. **Yves Guillien**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Les coupes sont assez nombreuses qui permettent d'étudier le mode de formation de la grèze [1] : toujours il s'agit de *prélèvements successifs* sur la fraction la moins grossière d'un stock détritique meuble. De ce dernier sont restés en place (et parfois sont restés seuls en place) tous les éléments dont le diamètre était supérieur à une valeur limite, constante pour un horizon donné et comprise à l'ordinaire entre 10 et 25 mm. La grèze au contraire, et dès qu'elle s'individualise, montre la granulométrie caractéristique des sédiments en transit, et présente dans sa masse des lignes d'écoulement dont la pente initiale peut ne pas être supérieure à 1,5 %. De ce passage brusque du stock à la grèze le mécanisme était évidemment une lévigation superficielle, l'écoulement d'un fluide de très faible viscosité.

Mais, pendant le transport de la grèze et son dépôt sur le versant, souvent intervenait un second triage : l'arrêt progressif des éléments les plus lourds, le départ progressif des fractions les plus fines. Dans ce cas, une zonation s'affirmait de plus en plus dans la masse du dépôt en cours de construction : sur une coupe, on distingue des « lits » superposés qui, de l'amont vers l'aval, présentent des profils de plus en plus régularisés, des épaisseurs toujours plus faibles; d'un lit à ceux qui l'encadrent s'accuse le contraste des colorations, c'est-à-dire des degrés d'humidité, et par conséquent des granulométries. Au total, et en règle ordinaire, *la grèze maigrit dans la mesure où elle se lite*; aussi les exploitations n'attaquent-elles souvent que la section la plus maigre du profil en long, celle où les lits de la grèze litée semblent particulièrement différenciés, à peu près homogènes sur toute leur longueur visible, sur toute leur épaisseur qui est de l'ordre du décimètre.

Il est souvent affirmé sans discussion qu'à chacun des lits correspond un épisode de sédimentation particulier, saisonnier par exemple, défini, soit par une dynamique propre, soit par le calibre des matériaux en transit pendant le temps considéré. Or il convient de souligner que le dépôt successif de termes minces et parallèles suppose que les conditions du transport demeurent uniformes, ou qu'elles sont à peu près indépendantes des caractéristiques du matériau : car des matériaux différents ont des pentes d'équilibre différentes. De la façon la plus générale, si un transport quelconque a lieu sur une surface de discontinuité quelconque, si pour une section donnée des lignes d'écoulement ce transport aboutit à un dépôt dont l'épaisseur ne s'annule en aucun point, on démontre (J. Tugayé) qu'en un point quelconque de la section considérée l'épaisseur du dépôt ne dépend en rien des variations de son épaisseur autour de ce point. Il est clair que ces conditions *excluent l'éboulis et la solifluction* comme explication possible du litage sub-parallèle, qu'elles ramènent à l'hypothèse d'un effet de paroi s'exerçant au contact d'un écoulement à très faible viscosité.

Mais le ruissellement ou la coulée liquide ne construisent que par retouches successives un profil régularisé : il faut admettre que les lits des grèzes litées *ne constituent pas des unités dynamiques élémentaires.*

1° On constate, en effet, que tel lit se définit comme un faisceau individualisé de feuillets épais de quelques centimètres ou de 1 cm, d'autant plus apparents que leur surface est plus oblique par rapport à celle du lit : sur une longueur de quelques mètres, ou de 1 m, ils montrent alors toutes les phases de l'évolution granulométrique, le passage d'un faciès quasi linéaire à un faciès presque logarithmique. Chaque feuillet atteste une érosion presque aussitôt suivie d'un dépôt, un ruissellement immédiatement saturé ou une coulée de très faible longueur; le lit correspond

à une série discontinue et désordonnée de *menus phénomènes de surface*, à un ensemble hétérogène qui fut tronqué après coup.

2° Ailleurs, les feuillets recoupent systématiquement la surface qui d'abord avait paru être un plan de stratification séparant deux lits; sur le profil en long de chaque feuillet le point d'intersection ainsi défini est aussi un point d'inflexion; de part et d'autre de ce point la diminution momentanée de la pente localise une brusque évolution granulométrique des matériaux en transit : l'œil fera passer par l'ensemble de ces points d'inflexion un plan illusoire de séparation. Ici on saisit *la reconstitution d'un profil d'équilibre, une construction régressive* qui par épisodes successifs s'élève sur le versant.

3° Parfois, enfin, la pente des feuillets se rapproche de celle du lit, les feuillets se perdent même dans le lit; la granulométrie est alors presque uniformément caractérisée par un faciès quasi linéaire et par un triage très poussé : les formes gaussiennes en X traduisent une lévigation répétée jusqu'à la destruction de toute forme de dispersion, tandis que le coefficient de Trask devient « un coefficient d'efficacité du lavage », caractéristique du lit ou des diverses sections du lit; ces remaniements successifs évoquent *un épisode de stabilité relative dans l'évolution d'un équilibre mobile.*

La grèze litée dès lors apparaît comme un type de glacis alluvial. D'autres mécanismes que le ruissellement ont pu contribuer à l'apport des matériaux sur le versant : ils restent étrangers à l'élaboration du litage (²).

(¹) Sur la grèze et les grèzes litées : Y. Guillien, *Bull. Soc. Préhist. Fr.*, 1943, p. 12 et 15; in *Géologie des Terrains récents de l'Ouest de l'Europe*, Réunion extraordinaire des Sociétés belges de Géologie, Bruxelles, 1947, p. 352-355, pl., *Rev. géogr. des Pyr. et du Sud-Ouest*, 1951, p. 154-162, pl., fig.; *Bull. Soc. Géol. Fr.*, 1953, p. 713-720, pl., fig.; *Comptes rendus*, **238**, 1954, p. 2250.

(²) Ce texte s'est inspiré des travaux de H. Baulig, A. Bersier, P. Birot, P. Bout, M. Derruau, J. Dresch, J. Dylik, A. Guilcher, L. Lafond, J. Malaurie, Ch. P. Péguy, A. Rivière; d'observations inédites de P. Bout et de A. Rousseau; et il a utilisé des analyses mathématiques demandées à J. Tugayé.

MÉTÉOROLOGIE. — *Températures privilégiées de congélation des gouttes d'eau surfondues.* Note (*) de Mme **Maud Roulleau**, présentée par M. André Danjon.

L'étude systématique des noyaux de congélation de l'eau aux basses températures montre que ceux-ci ont une activité maxima à — 20°,0; — 22°,5; — 25°,0; — 28°,0 —30°,0 et 32°,5.

Plusieurs auteurs ont signalé que la probabilité de congélation des gouttelettes d'eau surfondues contenues dans un brouillard passe par des

maxima prononcés pour certaines températures qui paraissent ainsi privilégiées. Ces températures évoluent au cours du temps et ne peuvent être, par conséquent, considérées comme inhérentes aux propriétés de l'eau; l'existence de ces maxima est, par suite, généralement attribuée à la présence de noyaux de congélation, et leur repérage apparaît alors comme un moyen de déterminer les températures d'activité de ceux-ci.

En procédant de cette façon, W. Rau [1] a établi, qu'entre 0 et — 20°, trois maxima se manifestent respectivement à — 4, — 11 et — 20°. Mais les températures inférieures à — 20° n'ont pas fait l'objet d'un examen systématique.

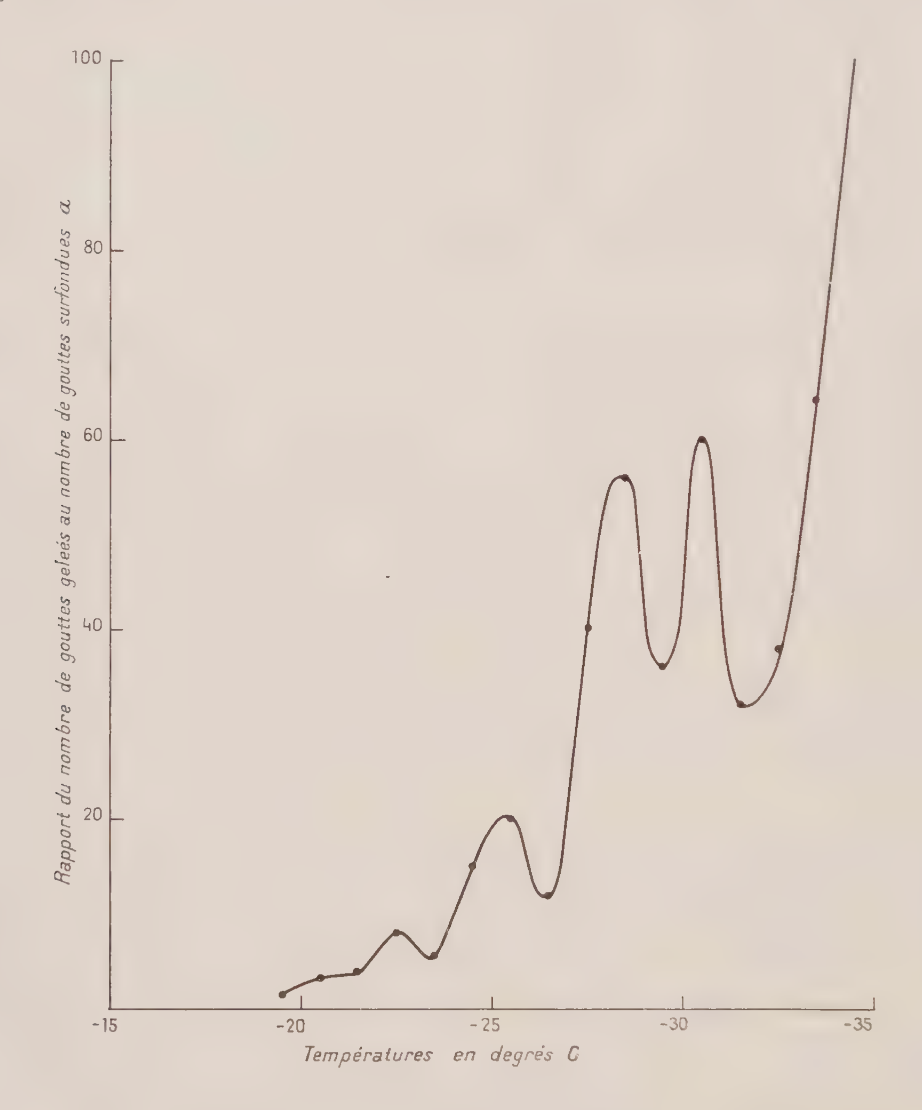
Je me suis proposé d'étendre le travail de W. Rau aux températures comprises entre — 20° et la température de congélation spontanée, qui varie de — 34 à — 40° suivant les dimensions des gouttes.

Dans ce but, un petit volume d'eau est fractionné en plusieurs centaines de gouttelettes ayant sensiblement les mêmes dimensions. L'eau échantillon est contenue dans une pipette terminée par un tube capillaire d'un diamètre tel que la croissance des gouttes à son extrémité soit très lente. En soumettant la goutte en formation à un champ électrique, on ajoute à son poids une force qui permet de la détacher de l'extrémité du capillaire avant qu'elle soit suffisamment grosse pour équilibrer d'elle-même la tension superficielle. On obtient, de cette façon des gouttes d'autant plus petites que le champ est plus grand. On laisse ces gouttes se déposer sur une plaque de verre recouverte d'huile de silicone dont le rôle est, d'une part, de les préserver d'une pollution éventuelle par les noyaux contenus dans l'air, et, d'autre part, d'éviter qu'elles ne s'évaporent rapidement. Cette plaque est en verre noir, ce qui permet de distinguer aisément les gouttes surfondues des gouttes gelées : les premières sont pratiquement invisibles par suite de la faible différence d'indice de réfraction entre l'eau et l'huile de silicone, tandis que les secondes, dont la surface est très diffusante, apparaissent comme des points blancs brillants. La plaque de verre est placée dans un récipient métallique massif reposant sur un bain de mercure destiné à assurer l'horizontalité du système. Cet ensemble est introduit dans un réfrigérateur dont la température est progressivement abaissée.

Pour dénombrer les gouttes qui ont gelé entre deux températures données, on fait une série de photographies de la plaque : chaque cliché est pris, en général, lorsque la température s'est abaissée d'un degré centésimal.

Pour tracer les courbes de répartition, j'ai porté les températures en abscisses, et en ordonnées le rapport du nombre de gouttes gelées au nombre de gouttes non encore gelées, ainsi que le montre la figure.

On observe sur ces courbes des maxima très nets, dont les températures moyennes sont : — 20; — 22,5; — 25; — 28; — 30 et — 32°,5.




Ces résultats confirment des mesures antérieures effectuées sur une goutte d'eau unique dont, ainsi que je l'ai montré (²), la température de congélation s'abaissait progressivement à mesure que le nombre de solidifications augmentait. Au cours de ces expériences, on avait observé des paliers aux températures indiquées ci-dessus.

Tous les maxima ne se présentent pas dans chaque expérience, un échantillon d'eau ne contenant pas nécessairement tous les noyaux en même temps.

Le tableau suivant montre les résultats obtenus dans un certain nombre d'expériences.

| N° des expériences. | Températures d'activité des noyaux. | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 ............. | – | −21°,8 | −25°,5 | −28°,0 | −29°,5 | |
| 2 ............. | – | −21,8 | −24,0 | −28,0 | −29,5 | – |
| 3 ............. | −20°,5 | −23,0 | −25,0 | −27,0 | −30,5 | −32°,5 |
| 4 ............. | – | −22,5 | −25,0 | −27,8 | −30,5 | |
| 5 ............. | – | −22,5 | −25,0 | −28,5 | −30,5 | – |
| 6 ............. | – | – | – | −28,0 | −30,5 | −32,5 |
| 7 ............. | – | −22,0 | −25,5 | −28,0 | – | – |
| 8 ............. | – | – | – | – | −30,5 | – |
| 9 ............. | −20,0 | −22,0 | −25,0 | −28,0 | | |

(*) Séance du 21 janvier 1957.

(1) *Z. Naturfors.*, 8*a*, 1953, p, 197-204.

(2) M. Batardelle, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 988.

OPTIQUE ATMOSPHÉRIQUE. — *Sur la variation de couleur de la lumière du jour en fonction de la hauteur du Soleil.* Note (*) de Mme Jacqueline Lenoble, présentée par M. Jean Cabannes.

On calcule pour une atmosphère suivant la loi de Rayleigh l'éclairement total et l'éclairement dû au Ciel sur un plan horizontal au sol; quand le Soleil passe du zénith à l'horizon, la couleur de l'éclairement total varie peu, la dominante passant de 573 à 578 mμ et la pureté de 13 à 21 %; pour l'éclairement dû au Ciel, la dominante varie de 477 à 570 mμ et la pureté de 35 à 14 %.

Dans une atmosphère pure diffusant suivant la loi de Rayleigh on sait que, lorsque le Soleil baisse sur l'horizon, la lumière transmise s'appauvrit de plus en plus en rayonnement de courte longueur d'onde par suite de l'augmentation du trajet dans l'atmosphère; si nous appelons $\zeta$ la distance zénithale du Soleil, $\pi F$ l'éclairement sur un plan perpendiculaire à cette direction aux confins de l'atmosphère terrestre, et $\tau$ la densité optique de l'atmosphère à la verticale, l'éclairement produit au sol sur un plan horizontal par le Soleil est évidemment $S = \pi F \cos\zeta\, e^{-\tau/\cos\zeta}$. Mais à cet éclairement dû au Soleil s'ajoute un éclairement dû à l'ensemble de la voûte céleste, riche en courtes longueurs d'onde et qui devient proportionnellement de plus en plus important quand la hauteur du Soleil diminue. S. Chandrasekhar (1) a calculé exactement ce rayonnement de diffusion pour une atmosphère pure, plane et homogène, au-dessus d'un sol diffusant suivant la loi de Lambert avec l'albédo $r$, on trouve ainsi, sur un plan horizontal au sol, un éclairement total (2)

$$E + S = \frac{\pi F \cos\zeta}{2[1 - r\bar{s}(\tau)]}[\gamma_l(\tau, \zeta) + \gamma_r(\tau, \zeta)],$$

qui, pour un sol noir, se réduit à

$$E + S = \frac{\pi F \cos\zeta}{2}[\gamma_l(\tau, \zeta) + \gamma_r(\tau, \zeta)];$$

$s$, $\gamma_l$ et $\gamma_r$ sont des fonctions dont les tables ont été publiées ([3]).

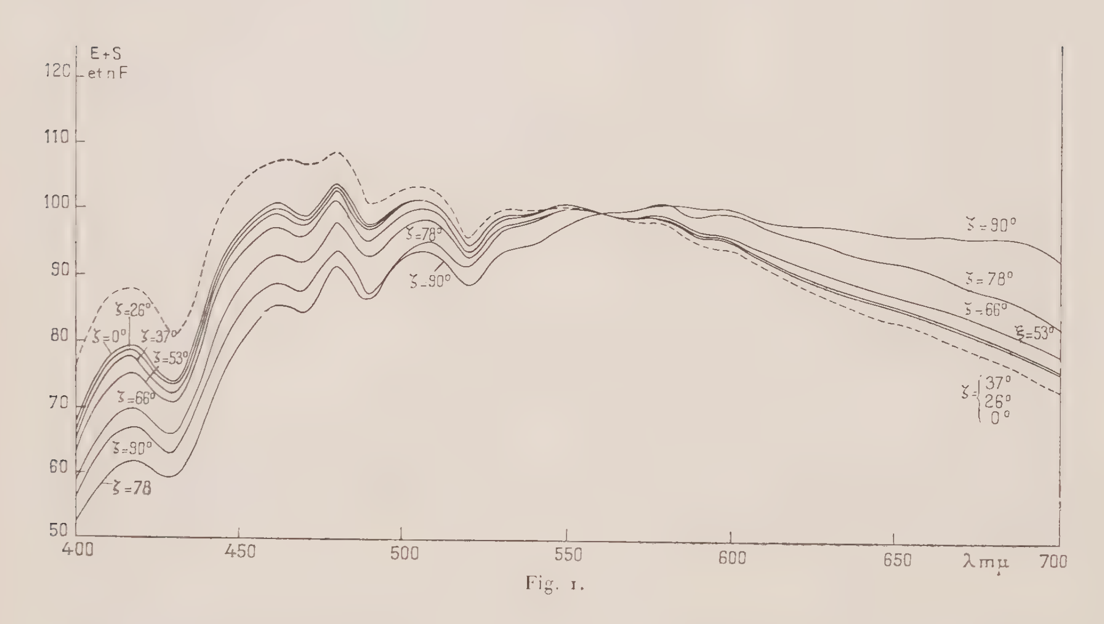



Fig. 1.

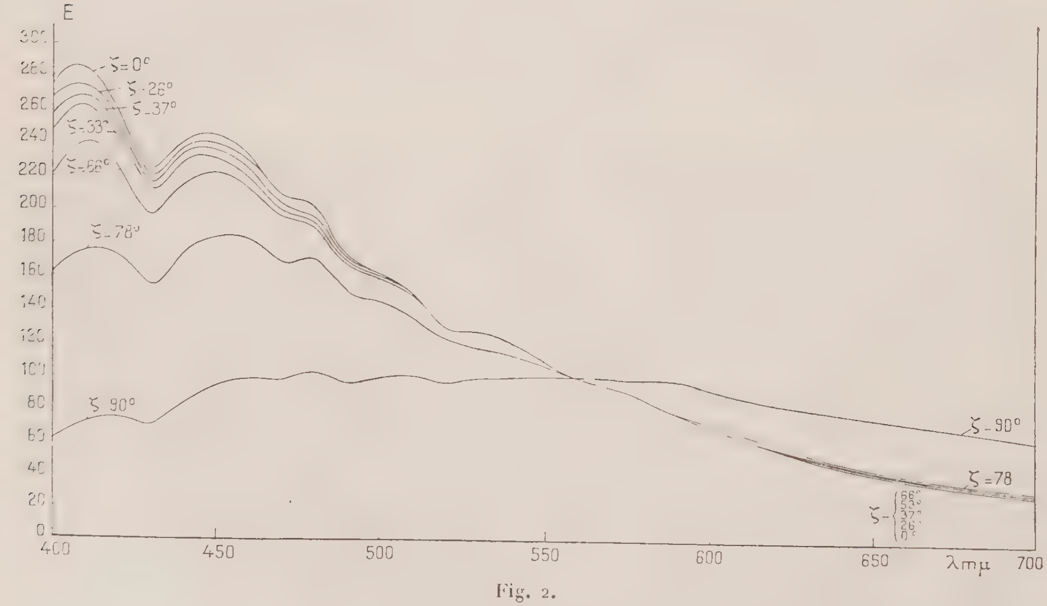



Fig. 2.

Nous avons fait le calcul numérique dans le cas du sol noir, pour une atmosphère d'épaisseur réduite 8 km, en prenant les coefficients de diffusion moléculaire donnés par Fabry ([4]) et les valeurs du rayonnement solaire de

M. Nicolet [5]. Les figures 1 et 2 donnent, pour une série de valeurs de $\zeta$, la variation spectrale de E + S et de E, en ramenant à 100 la valeur pour 5 600 Å; la courbe en trait pointillé sur la figure 1 représente $\pi F$. Dans le tableau I on a porté les valeurs de E et de E + S en erg/s.cm².cm pour 5 600 Å; la valeur correspondante de $\pi F$ est $19{,}64 \cdot 10^9$ erg/s.cm².cm. Quand le soleil est au zénith l'éclairement dû au ciel représente 2 % de l'éclairement total vers l'extrémité rouge du spectre et près de 20 % dans le violet; au crépuscule ces quantités atteignent respectivement 65 % et 100 % de l'éclairement total.

Tableau I.

| $\zeta$ | 0°. | 26°. | 37°. | 53°. | 66°. | 78°. | 90°. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $10^{-9}$(E + S) | 18,76 | 16,85 | 14,88 | 11,60 | 7,07 | 3,19 | 0,238 |
| $10^{-9}$E | 0,844 | 0,844 | 0,844 | 0,813 | 0,782 | 0,719 | 0,222 |

Il peut être intéressant de traduire ces résultats en données visuelles; la figure 3 montre la variation, en fonction de $\zeta$, de l'éclairement total E + S et de l'éclairement dû au ciel E, exprimés en lux; hors de l'atmosphère terrestre

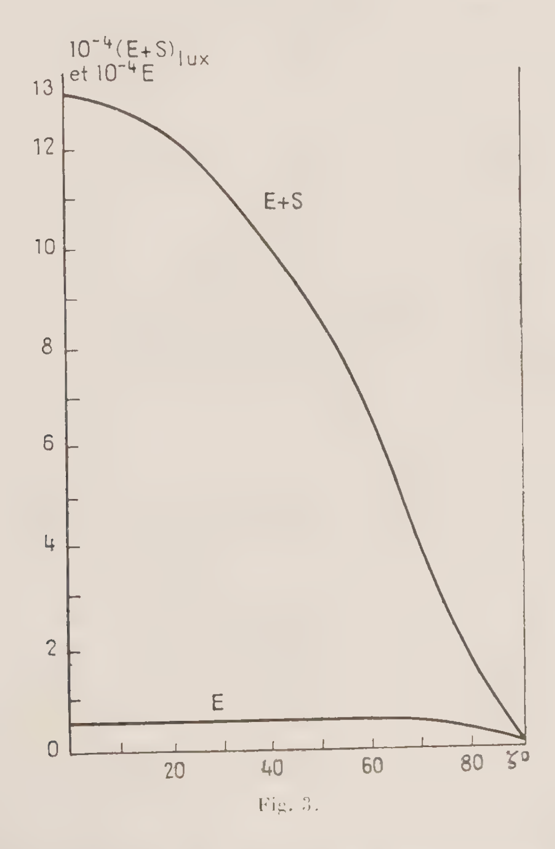



Fig. 3.

l'éclairement $\pi F$ correspond à 131 000 lux. Dans le tableau II, on a indiqué les coordonnées trichromatiques $x$ et $y$ dans le système CIE de E + S et de E pour

diverses valeurs de $\zeta$, ainsi que celles de $\pi F$ : on donne également pour chacune de ces lumières la longueur dominante $\lambda$ et la pureté d'excitation $p_e$ rapportées à l'étalon C de lumière blanche. L'éclairement dû au ciel que l'on reçoit en arrêtant avec un écran la lumière directe du Soleil a une forte dominante bleue qui se déplace vers les grandes longueurs d'ondes quand le Soleil baisse, lentement d'abord, puis rapidement après jusqu'à devenir une dominante jaune au crépuscule ; en même temps cette lumière est de moins en moins saturée. Au contraire il est curieux de remarquer que la couleur correspondant à l'éclairement total varie peu, la dominante jaune se déplaçant de 5 mμ vers les grandes longueurs d'onde quand le Soleil passe du zénith à l'horizon, tandis que la saturation augmente légèrement ; ceci est évidemment dû à une sorte de compensation entre les variations du Soleil et celles du ciel.

TABLEAU II.

| $\zeta$ | | 0°. | 26°. | 37°. | 53°. | 66°. | 78°. | 90°. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $x$ | 0,323 | 0,331 | 0,331 | 0,332 | 0,334 | 0,339 | 0,351 | 0,350 |
| $y$ | 0,338 | 0,344 | 0,345 | 0,346 | 0,348 | 0,353 | 0,362 | 0,354 |
| $\lambda$ (mμ) | 570 | 574 | 573 | 573 | 574 | 574 | 576 | 578 |
| $p_e$ (%) | 9,2 | 13 | 13,2 | 14 | 15 | 17,7 | 23 | 21 |
| $x$ | | 0,236 | 0,237 | 0,238 | 0,239 | 0,243 | 0,258 | 0,329 |
| $y$ | | 0,242 | 0,244 | 0,246 | 0,249 | 0,256 | 0,276 | 0,348 |
| $\lambda$ (mμ) | | 477,5 | 477,5 | 478 | 478,5 | 479 | 481 | 570,5 |
| $p_e$ (%) | | 35,5 | 34,7 | 34,2 | 33,5 | 31 | 23,5 | 13,7 |

(*) Séance du 21 janvier 1957.

(1) *Radiative Transfer*, Clarendon Press, Oxford, 1950.

(2) D. DEIRMENDJIAN et Z. SEKERA, *Nature*, 175, 1955, p. 459.

(3) S. CHANDRASEKHAR et D. D. ELBERT, *Trans. Amer. Phil. Soc.*, 44, 1954, p. 643-728.

(4) *L'ozone atmosphérique*, C. N. R. S., Paris, 1950, p. 48.

(5) *Ann. Astroph.*, 14, 1951, p. 249.

MORPHOLOGIE FLORALE. — *L'organisation de l'androcée des* Mercurialis. Note (*) de M. **BERNARD DURAND**, transmise par M. Louis Emberger.

L'androcée des *Mercurialis* n'est pas constitué par des étamines libres ou verticillées, mais par des étamines fasciculées constituant deux ou trois phalanges staminales; c'est un androcée triadelphe à l'origine, devenant, dans certains cas, secondairement diadelphe.

La sagacité des botanistes s'est longtemps exercée sur l'androcée des *Mercurialis*; cet androcée est constitué, en effet, d'un glomérule central, comprenant de 6 à 30 étamines disposées d'une manière qui semble anarchique : de nombreux ouvrages de systématique ou de morphologie comparée portent la mention : « étamines libres »; plusieurs auteurs ont

souvent cherché à mettre en évidence des verticilles staminaux [Baillon ([1]), Eichler ([2])].

Notre attention a, tout d'abord, été attirée par l'aspect que présente cet androcée, au début de l'anthèse : les filets des étamines sont alors tendus, rectilignes, et apparemment groupés en deux ou trois paquets orientés dans diverses directions (*fig.* 1).

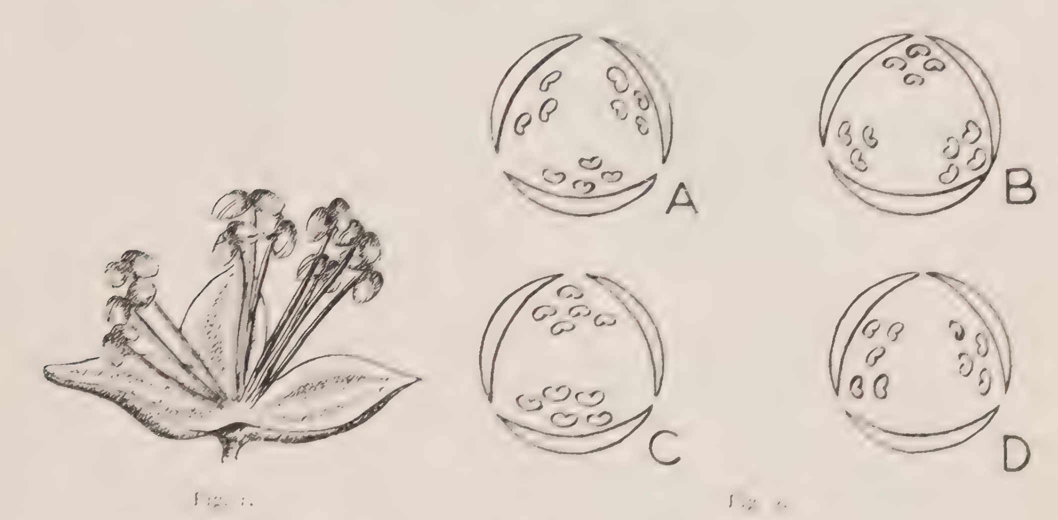



Fig. 1. — Étamines groupées en trois paquets.
Fig. 2. — Différents diagrammes de fleurs mâles ; en A et B, androcée triadelphe ; en C et D, androcée diadelphe.

Lorsqu'il y a trois paquets d'étamines, ceux-ci peuvent être soit épitépales (*fig.* 2 A), soit alternitépales (*fig.* 2 B).

De même, lorsqu'il y a deux groupes, l'un peut être épitépale, le second alternitépale, ou bien tous deux ne sont pas franchement épi- ou alternitépales (*fig.* 2 C, 2 D).

Nous avons cherché à voir si l'étude de la course des faisceaux libéro-ligneux de la fleur pouvait apporter une confirmation aux résultats de l'observation morphologique.

Quel que soit le nombre des paquets d'étamines, le pédoncule de la fleur est toujours parcouru par trois cordons vasculaires (*fig.* 3 A, *cv*). De chacun de ces cordons, se détache, d'abord, la vascularisation d'un tépale (*fig.* 3 A, *t*) ; pour chaque tépale, l'émission s'effectue à des niveaux différents. Ensuite, dans le tissu du réceptacle floral, chaque cordon vasculaire (*cv*) se ramifie en autant de petits faisceaux libéro-ligneux qu'il y a d'étamines (*fig.* 3 A, *fst*).

La vascularisation du tépale prend naissance, sur le cordon vasculaire (*cv*) du pédoncule, soit radialement, soit latéralement par rapport à l'arbuscule staminal (*fig.* 3 B) : dans le premier cas, les trois faisceaux d'étamines sont

épitépales, alternitépales dans le second. On trouve également toutes les organisations intermédiaires.

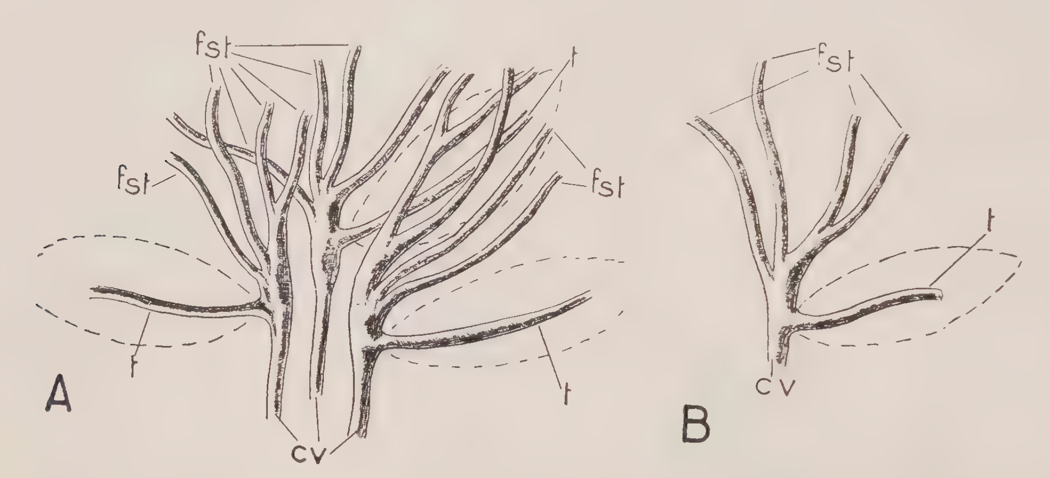



Fig. 3. — En A : course des faisceaux dans la fleur mâle (*cv*, cordons vasculaires du pédoncule; *t*, vascularisation des tépales; *fst*, cordons vasculaires staminaux).
En B : détail de la vascularisation de l'une des trois phalanges staminales, montrant l'orientation du faisceau libéro-ligneux (*t*) correspondant au tépale.

Lorsqu'il y a seulement deux faisceaux d'étamines, deux des trois cordons habituels du pédoncule floral se rapprochent, puis se soudent au niveau de l'émission des tépales.



Fig. 4. — Androphore dans une fleur de *Mercurialis ambigua* L.

Dans les nombreuses fleurs étudiées, nous avons toujours observé une correspondance parfaite entre le diagramme établi d'après l'observation

morphologique et l'organisation vasculaire, ce qui montre bien que l'androcée des *Mercurialis* est constitué de deux ou trois phalanges staminales; c'est donc un androcée triadelphe; il peut devenir secondairement diadelphe par coalescence de deux des trois phalanges staminales.

Par la structure de son androcée, la fleur mâle des *Mercurialis* peut être comparée à la fleur mâle du Ricin; dans cette dernière, l'androcée est, comme l'on sait, polyadelphe; les deux organisations sont voisines, mais les faisceaux d'étamines sont beaucoup plus nombreux et beaucoup moins contractés chez le Ricin.

Chez certaines fleurs de *Mercurialis ambigua* L. (*fig.* 4), on observe quelquefois la formation d'un androphore, par concrescence des faisceaux d'étamines. Cette particularité confirmerait l'existence de liens de parenté unissant les Euphorbiacées et les Malvacées, car, chez ces dernières, l'androphore résulte, en réalité, de la concrescence de cinq phalanges staminales, comme l'a établi R. Nozeran [3].

Or, la fleur du Ricin et la fleur des Malvacées ne sont pas des fleurs parfaites [4], au sens classique du terme, mais ont conservé certains caractères d'un « ancien état d'inflorescence » (R. Nozeran). L. Emberger [5] a désigné ces fleurs imparfaites sous le terme d'« états préfloraux ». Il semble bien que la fleur mâle des *Mercurialis* représente aussi un état préfloral, mais plus contracté, plus évolué que chez les Malvacées et le Ricin.

(*) Séance du 28 janvier 1957.

(1) *Histoire des plantes*, *Monographie des Euphorbiacées*, Paris, 1893.

(2) *Blüthendiagramme*, Leipzig, 1875-1878.

(3) *Ann. Sc. Nat. Bot.*, série 11, 1955, p. 152-155.

(4) La fleur, au sens classique, est formée d'un axe contracté dont les feuilles se sont transformées soit en pièces périanthaires, soit en étamines ou carpelles.

(5) *L'origine de la fleur* (*Experientia*, 7, n° 5, 1951, p. 165-168).

## MORPHOLOGIE FLORALE. — *La valeur de la fleur d'Urticacée.*

Note (*) de M^lle^ **Raymonde Rivières**, transmise par M. Louis Emberger.

A la suite d'études de la fleur des Forskholées, nous avons été conduit à donner une interprétation nouvelle de la fleur d'*Urtica* et de *Parietaria* : il s'agit d'un état préfloral formé d'un axe terminé par un carpelle-fleur, portant quatre fleurs mâles du type Forskholée et dont le périanthe est d'origine bractéale.

L'étude de la morphologie florale de l'ensemble des Urticacées nous permet d'envisager sous un jour nouveau l'interprétation de la fleur d'*Urtica* et de *Parietaria*, considérées comme représentant la structure normale de cette famille. Celle-ci peut être comprise, en effet, comme le résultat d'une phylogénèse dont les différentes étapes sont marquées par

des types de structures existant chez des espèces de la tribu des Forskholées.

Ainsi, chez *Australina pusilla* Gaud. (*fig.* 1), il y a des fleurs [1] unisexuées très simples. La fleur mâle est constituée par une seule étamine (*E*) à filet replié dans le bouton, comme celui de toutes les Urticales, la fleur femelle, par un seul carpelle (*C*). Elles sont, l'une et l'autre, entourées d'une enveloppe tubuleuse (*pr*). Un axe $A_1$ développé à l'aisselle d'une bractée stipulée $Br_0$ et terminé par un bourgeon *Brg*, porte une fleur de chaque sexe. La position transversale des fleurs par rapport à l'axe $A_0$ et à la bractée $Br_0$, nous a conduit à conclure qu'elles sont développées à l'aisselle des préfeuilles *pr* de $A_1$, mais entraînées secondairement jusque sous l'étamine et le carpelle. Ces préfeuilles forment l'enveloppe tubuleuse (périanthe *p*) de ces fleurs.

Chez *Droguetia diffusa* Wedd., autre Forskholée, ces fleurs très simples sont groupées en une inflorescence (*fig.* 2 A), constituée d'un axe $A_1$ développé à l'aisselle d'une bractée $Br_0$, portant à la base un certain nombre de feuilles bractéiformes stériles (*Flle*), formant un involucre (*in*) à la constitution duquel participe $Br_0$. Cet involucre entoure des étamines-fleurs (*Fl* ♂), périanthées, homologues de celles d'*Australina pusilla*. Au sommet de $A_1$, se trouve un carpelle-fleur (*C*) non périanthé. Une telle inflorescence, très contractée, rappelle beaucoup une fleur hermaphrodite; c'est un état préfloral au sens de L. Emberger [2]. On rencontre des structures du même type chez *Forskholea angustifolia* Retz.

L'inflorescence de *D. elliptica* Wedd. représente aussi un état préfloral, mais plus simple, plus contracté, car elle a perdu toutes ses fleurs mâles sauf une (*fig.* 2B). Parfois, il ne reste plus que le carpelle-fleur terminal (*fig.* 2C, *C*) entouré d'un périanthe équivalent de l'involucre de *D. diffusa*. Dans ce cas, l'état floral parfait est réalisé.

C'est à partir de ces différentes structures que l'on doit expliquer celle des fleurs de *Parietaria*. Elle est, on le sait, formée de 4 tépales (exceptionnellement 5), 4 étamines (exceptionnellement 5) superposées aux tépales et d'un carpelle central. Un tépale et son étamine correspondante peuvent être considérés comme homologues d'une fleur mâle des Forskholées (*fig.* 2, *Fl* ♂).

Ces homologies sont confirmées, par l'anatomie qui est identique dans les deux cas, par l'identité stricte des étamines et par la forme des tépales de certaines espèces de Pariétaires (*P. arborea* L'Herit.), laquelle est exactement la même que celle de la bractée-périanthe de la fleur mâle de *Droguetia diffusa*. Les carpelles-fleurs de la tribu des Forskholées sont identiques aux carpelles de *Parietaria*. Enfin l'état préfloral de *Forskholea angustifolia* de quatre fleurs élémentaires mâles entourant un carpelle-fleur central est semblable à une fleur hermaphrodite de *Parietaria officinalis* L., sauf que la bractée-périanthe de l'étamine-fleur, chez cette dernière, est

moins tubuleuse, plus étalée. De plus, chez les Forskholées (*fig.* 2 C), les fleurs mâles monostaminées peuvent être absentes; chez *Parietaria*, il en

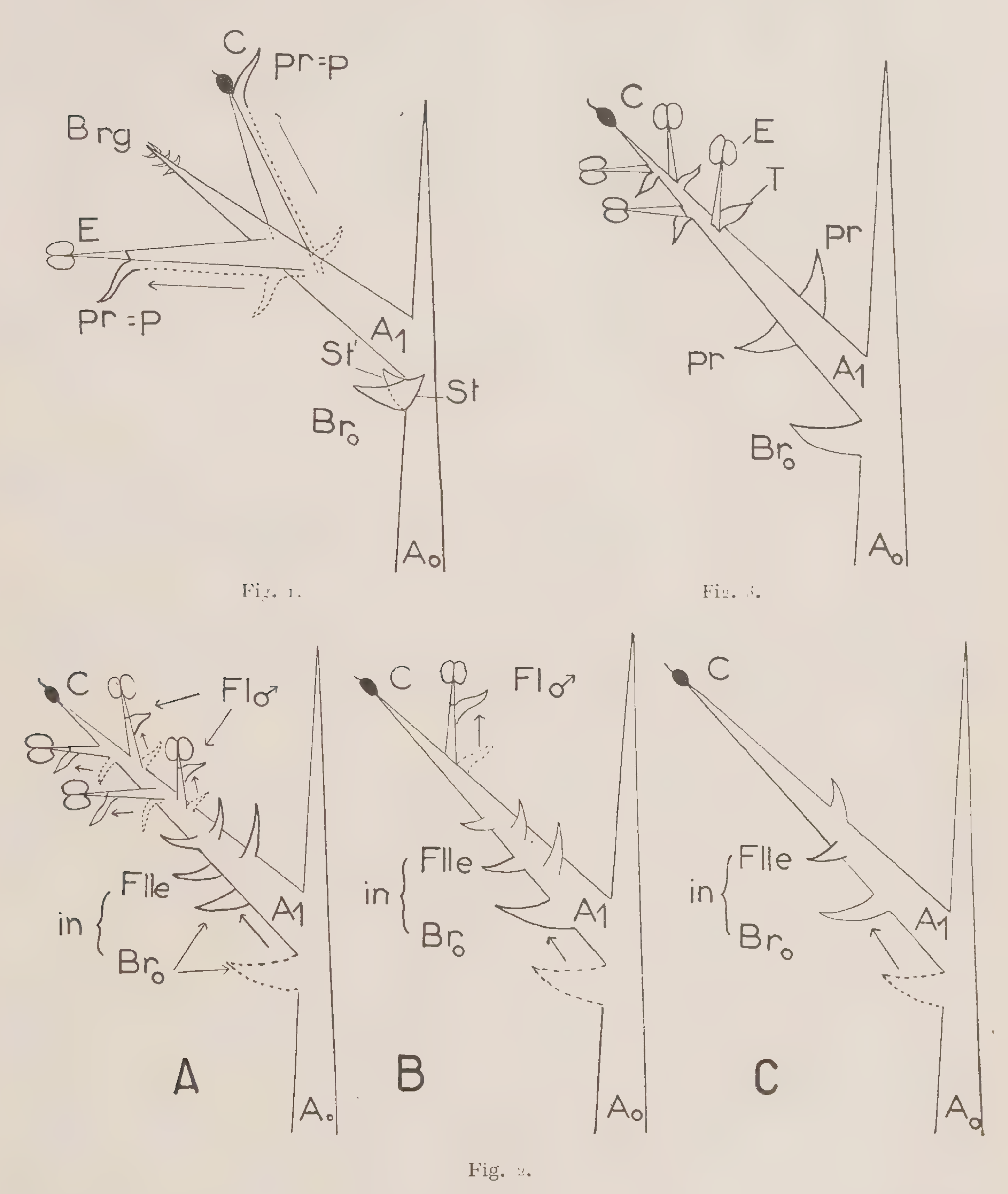



Fig. 2.

Fig. 1. — *Australina pusilla* : schéma montrant la position et la structure des organes reproducteurs. L'ensemble très contracté, a été étiré pour une meilleure compréhension; l'étamine et le carpelle sont, en réalité, en position pseudoterminale. ($A_0$, $A_1$, axes; $Br_0$, bractée; *st-st'*, stipules; *pr*, préfeuilles; *p*, périanthe; *E*, étamine; *C*, carpelle; *Brg*, bourgeon.)

Fig. 2. — Schémas montrant les relations possibles entre les types d'organisations morphologiques de *D. diffusa* (A) et *D. elliptica* (B, C). Schémas étirés comme dans la figure 1. ($A_0$, $A_1$, axes; $Br_0$, bractée; *Flle*, feuille; *In*, involucre; *Fl*♂, étamine-fleur mâle; *C*, carpelle-fleur.)

Fig. 3. — Schéma interprétatif de la fleur hermaphrodite de *Parietaria*, ici aussi très étiré. ($A_0$, $A_1$, axes; *pr*, préfeuilles; *T*, tépales; *E*, étamine; *C*, carpelle.)

résulte des fleurs femelles semblables à celles que l'on rencontre chez toutes les Urticées.

Tous ces faits nous permettent donc de penser que la fleur hermaphrodite de Pariétaire n'est pas une véritable fleur, mais un état préfloral (*fig.* 3) formé d'un axe $A_1$, terminé par un carpelle-fleur, entouré de quatre fleurs mâles très simples, monostaminées et à périanthe d'origine bractéale, caractéristique des Forskholées.

Les fleurs unisexuées des autres espèces d'Urticacées (*Urtica*, etc.) en dérivent par avortement.

(*) Séance du 21 janvier 1957.

(1) Il s'agit de la fleur au sens classique, considérée comme un axe contracte portant des feuilles modifiées, jouant un rôle dans la fonction reproductrice.

(2) *Experientia*, 7, n° 5, 1951, p. 165-168.

BOTANIQUE. — *Un nouveau mode de formation du prothalle chez les Polypodiacées.* Note (*) de M[lle] **Yvette Parès**, transmise par M. Louis Emberger.

Le prothalle d'*Acrostichum aureum* L. présente un caractère particulier. Il ne possède jamais de cellule apicale typique triangulaire. Le développement se fait d'abord, aux dépens de la cellule terminale du filament issu de la spore, puis, à partir d'un groupe d'initiales placées latéralement.

Les auteurs ont montré que, dans la majorité des cas, le prothalle des Polypodiacées se constitue de la façon suivante. La cellule chlorophyllienne, issue de la spore, donne par divisions répétées, un filament de longueur variable. Puis des recloisonnements apparaissent, en particulier dans la cellule terminale, où deux cloisons obliques découpent une cellule triangulaire (*fig.* 1,*a*). A partir de celle-ci, la région méristématique se constitue. Il se forme, ensuite, une spatule qui s'élargit et s'échancre, prenant l'aspect cordé caractéristique. Dans ce premier type de développement, la cellule apicale, issue de la cellule terminale du filament, devient donc la « cellule-mère » du prothalle.

Un second mode de formation est décrit par Gœbel (1), chez *Asplenium nidus* L. et par Perrin (2), chez *Asplenium Trichomanes* L. Il y a, ici encore, formation d'un filament. Des recloisonnements qui respectent les premières cellules proches de la spore, ainsi que la cellule terminale, produisent ensuite une expansion latérale. Puis, dans une cellule marginale quelconque, se différencie une cellule triangulaire qui fonctionne comme une apicale (*fig.* 2,*a*). Dans ce deuxième cas, la dernière cellule du filament ne donne donc pas la cellule-mère du prothalle. Celle-ci prend naissance à partir d'une cellule du bord de l'expansion latérale.

Un troisième mode de formation du gamétophyte, non mentionné jusqu'à présent dans la littérature, nous est fourni par *Acrostichum aureum* L. Après la formation du filament (*fig.* 3, *fi*), des recloisonnements interviennent dans les cellules, sauf dans la cellule terminale et une à trois

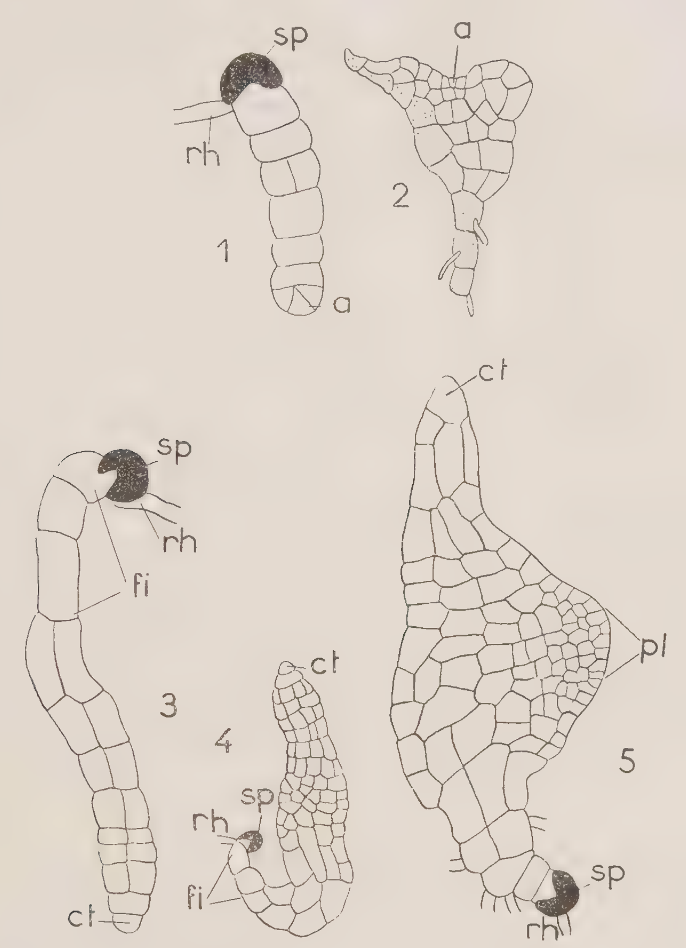



Fig. 1. — Cas général. Cellule apicale (*a*) différenciée dans la cellule terminale du filament.

Fig. 2. — *Asplenium Trichomanes.* L'apicale (*a*) est située dans l'expansion latérale. D'après Perrin.

Fig. 3. — Jeune prothalle d'*A. aureum* montrant les premiers recloisonnements longitudinaux.

Fig. 4. — Prothalle plus âgé d'*A. aureum.* La cellule terminale (*ct*) se divise transversalement; (*fi*) filament; (*sp*) spore; (*rh*) rhizoïde.

Fig. 5. — Prothalle d'*A. aureum.* Formation de la protubérance latérale (*pl*); (*ct*), cellule terminale.

cellules situées près de la spore. En même temps, la cellule terminale (*ct*) continue à se diviser transversalement. Il ne s'y forme pas de cloisons obliques, délimitant une cellule triangulaire. Le jeune prothalle a pris l'aspect d'une spatule (*fig.* 3 et 4). Le développement ultérieur devient asymétrique. Une protubérance latérale apparaît. Elle est le siège de mitoses très nombreuses et présente les caractères d'une région méristé-

matique (*fig.* 5, *pl*). On voit, alors, la cellule terminale du filament (*ct*) cesser de se diviser. L'arrêt du fonctionnement est marqué, quelquefois, par l'émission d'un rhizoïde. Sur les prothalles âgés, la cellule terminale et les cellules sous-jacentes restent reconnaissables. Elles persistent sous forme d'un appendice (*fig.* 6, *app.*). Ainsi donc, chez *Acrostichum aureum*, il n'existe pas, en réalité, de « cellule-mère » du prothalle. Dans une première phase, la cellule terminale joue ce rôle. Puis, dans une seconde étape, elle cesse de se diviser, et le développement est alors assuré par un groupe important d'initiales, différenciées sur la partie latérale du gamétophyte.




Fig. 6. — Prothalle d'*A. aureum;* (app. : cellule terminale et cellules sous-jacentes très reconnaissables.

Si nous comparons ces trois modes de développement, nous pouvons faire les remarques suivantes :

1° La cellule terminale du filament, chez les *Asplenium* et *Acrostichum aureum*, ne donne pas d'apicale, « cellule-mère » du prothalle. Ce fait est contraire au cas généralement décrit;

2° Cependant, le prothalle des *Asplenium* possède une cellule apicale triangulaire, comme dans le cas habituel; mais celle-ci se constitue à partir d'une cellule marginale quelconque;

3° Il ne se produit pas de cellule apicale typique chez *Acrostichum aureum*. Dans cette espèce, lorsque la cellule terminale cesse de fonctionner, le développement ultérieur du prothalle est assuré par un groupe d'initiales.

(*) Séance du 21 janvier 1957.

(1) *Organography of Plants*, Oxford, 1905.

(2) *Recherches sur les prothalles des Polypodiacées* (*Thèse*, Paris, 1908).

BOTANIQUE. — *Morphologie des cotylédons d'Ombellifères*. Note de Mme **Marie-Thérèse Cerceau-Larrival**, transmise par M. Henri Gaussen.

Chez les Ombellifères, l'étude morphologique de la plantule au stade cotylédonaire, permet de distinguer deux séries évolutives. Enfin, les caractères systématiques apportés par le type cotylédonaire, peuvent s'ajouter aux autres caractères séparant les Ombellifères en différents sous-ordres.

Les cotylédons des Ombellifères peuvent se ramener à deux types morphologiques principaux :

I. Cotylédons ronds, ovales, ovales-lancéolés, ovales-elliptiques, plus ou moins longuement pétiolés, généralement uninervés, à limbe s'atténuant brusquement en pétiole.

C'est le type que j'appellerai R.

II. Cotylédons linéaires, lancéolés, allongés-lancéolés, allongés-elliptiques, plus ou moins longuement pétiolés, généralement uninervés, à limbe s'atténuant insensiblement en pétiole.

C'est le type que j'appellerai L.

Ayant constaté que, dans un même genre, les cotylédons sont du même type chez les différentes espèces (celles-ci se différenciant nettement seulement par les feuilles primordiales), je ne citerai pas les espèces étudiées, mais uniquement le genre auquel elles appartiennent.

I. *Type R* :

Ce type se rencontre chez les genres suivants : Hydrocotyle, Trachymene, Sanicula, Hacquetia, Astrantia, Lagœcia, Eryngium, Aethusa, Conium, Smyrnium, Hippomarathrum, Cryptotænia, Pimpinella, Ammoides, Petroselinum, Apium, Sison, Pastinaca, Tordylium, Synelcosciadium, Ferulago, Heracleum.

II. *Type L* :

Ce type se trouve chez les genres suivants : Laserpitium, Thapsia, Melanoselinum, Margotia, Daucus, Orlaya, Caucalis, Chætosciadium, Torilis, Bifora, Coriandrum, Siler, Athamanta, Œnanthe, Seseli, Fœniculum, Crithmum, Silaus, Ligusticum, Cnidium, Echinophora, Scandix, Conopodium, Physocaulos, Bupleurum, Ridolphia, Ammi, Sium, Carum, Trinia, Ptychotis, Cicuta, Neogaya, Ferula, Capnophyllum, Falcaria, Imperatoria, Angelica, Selinum, Levisticum.

Sur 63 genres étudiés, 23 appartiennent au type R et 40 au type L.

Il semblerait donc qu'il y ait deux tendances évolutives; les différents genres obéissent soit à l'une, soit à l'autre de ces tendances, et ont des cotylédons fluctuant soit autour du type R, soit autour du type L.

Si l'on étudie maintenant la répartition de ces deux types cotylédonaires R et L à l'intérieur des sous-ordres et tribus établis par les différents auteurs, on constate que le caractère cotylédonaire se superpose exactement aux divisions établies par Duby dans le *Botanicon Gallicum.* Pour les genres et espèces n'appartenant pas à la flore française, j'ai recherché dans les flores appropriées leur place dans la classification, et je les ai inclus dans le système de Duby.

Cotylédons de type L

Sous-ordre I : *Umbelliferæ perfectæ multijugatæ :*

Tribu 1 : *Thapsieæ* Koch : Thapsia, Melanoselinum, Laserpitium, Margotia.
2 : *Daucineæ* Koch : Daucus, Orlaya.
3 : *Caucalineæ* Koch : Caucalis, Torilis, Chætosciadium.
4 : *Coriandreæ* Koch : Bifora, Coriandrum.
5 : *Silerineæ* Koch : Siler.

Cotylédons soit de type L, soit de type R.

Sous-ordre II : *Umbelliferæ perfectæ paucijugatæ :*

Type R : Tribu 6 : *Tordilineæ* Koch : Tordylium, Synelcosciadium.

Type R ou L : Tribu 7 : *Peucedaneæ* (*Selineæ* Koch) : Heracleum, Pastinaca, Peucedanum, Imperatoria, Ferula, Ferulago, Falcaria, Capnophyllum, Neogaya.

Type L : Tribu 8 : *Angeliceæ* Koch : Angelica, Selinum, Levisticum.

Type R ou L : Tribu 9 : *Seselineæ* (*Seselineæ* et *Ammieæ* Koch) : Bupleurum, Athamanta, Conopodium, Pimpinella, Sium, Ligusticum, Carum, Petroselinum, Apium, Aethusa, Trinia, Sison, Ammi, Ridolphia, Cnidium, Silaus, Seseli, Ptychotis, Oenanthe, Fœniculum, Cicuta, Cryptotænia, Crithmum.

Type L : Tribu 10 : *Scandicineæ* Koch : Scandix, Physocaulos.

Type R ou L : Tribu 11 : *Smyrnieæ* Koch : Smyrnium, Conium, Cacrys, Hippomarathrum, Echinophora.

Cotylédons de type R.

Sous-ordre III : *Umbelliferæ imperfectæ :*

Tribu 12 : *Saniculeæ* Koch : Astrantia, Sanicula, Hacquetia, Lagœcia, Eryngium.
Tribu 13 : *Hydrocotylineæ* Spreng : Hydrocotyle, Trachymene.

Ainsi à la classification de Duby (divisions en trois sous-ordres établis d'après les caractères de l'inflorescence et du fruit) un autre caractère systématique peut être ajouté : le type cotylédonaire.

Enfin, nous voyons qu'à l'intérieur de la famille des Ombellifères, on distingue deux sous-ordres parfaitement homogènes pour le caractère cotylédonaire : celui à ombelles parfaites et à fruits pourvus de nombreuses côtes (type L cotylédonaire), et celui à ombelles imparfaites (type R cotylédonaire).

Seul le sous-ordre à ombelles parfaites et à fruits pourvus de peu de côtes, possède des genres à type R ou à type L. Il est possible que ce sous-ordre ait besoin d'une révision qui pourrait modifier sa classification.

MYCOLOGIE. — *Rajeunissement et arrêt de croissance chez* Podospora anserina. Note de M[lle] **Denise Marcou**, présentée par M. Roger Heim.

Diverses méthodes, permettant d'arrêter presque complètement la croissance d'une culture à n'importe quel stade de son développement, conduisent à son rajeunissement.

Le mécanisme possible du rajeunissement des souches à sénescence originelle ou acquise est discuté.

Maintenues en croissance continue, les souches du *Podospora anserina* deviennent sénescentes et meurent [1]. A 3° C, les souches jeunes ne vieillissent pas, et les souches en cours de croissance et même déjà visiblement sénescentes subissent un rajeunissement plus ou moins marqué selon le temps du refroidissement [2]. Les croisements réalisés par spermatisation [3] dans lesquels la souche utilisée comme mère est visiblement sénescente, fournissent, dans leur descendance des souches sénescentes dès leur naissance [4].

Le froid entraîne certainement, chez le Champignon, des modifications complexes dont la plus apparente est l'arrêt presque total de la croissance. On peut se demander si, dans le rajeunissement, cet arrêt ne joue pas un rôle important. Nous avons donc recherché si des arrêts de croissance provoqués par des conditions autres que l'abaissement de la température ne conduisaient pas au même résultat.

Nous avons utilisé des mycéliums ayant atteint des degrés variés de vieillissement, que nous avons conservés dans les conditions suivantes : sous huile de vaseline pure; dans de l'eau distillée après un lavage soigneux; à l'état desséché sur papier filtre; sur le milieu synthétique de J. Tavlitzki [5] mais dépourvu de manganèse et à $pH < 6$. Dans ces conditions, la croissance ne dépasse pas celle observée à 3° C. Comme dans l'étude de l'action du froid, nous avons utilisé des temps d'action variés : 2 mois, 3 mois et 4 mois.

Les mycéliums traités étaient, comme dans les expériences précédentes, tous issus d'une même ascopore uninucléée. Maintenus en croissance continue par repiquages successifs, certains de ces mycéliums présentaient déjà, au début de l'expérience, des signes visibles de sénescence, tandis que d'autres, bien qu'apparemment normaux, se trouvaient, en réalité, à des degrés variés de sénescence. Les expériences qui ont porté sur 100 lignées d'une même souche, ont été réalisés de la manière suivante : chacune des cultures fut repiquée en six exemplaires, dont quatre furent soumis aux quatre traitements précités et les deux autres utilisés comme témoins furent respectivement soumis à une température de 3° C et cultivé normalement à 25°C afin d'établir, *a posteriori*, son degré de sénescence au moment du traitement. Toutes, à cette dernière tempé-

rature, sont mortes rapidement : ce qui indiquait qu'elles avaient atteint, au moment du traitement, un degré avancé de vieillissement. On était donc dans des conditions un peu différentes de celles réalisées précédemment ([2]).

Tous les traitements cités ont conduit, dans tous les cas, à un rajeunissement. Le degré de ce rajeunissement était variable selon le facteur utilisé et, comme dans le cas du froid (*loc. cit.*), était fonction du temps d'action.

Ainsi, les cultures, desséchées sur papier filtre et maintenues dans l'eau distillée, n'étaient pas plus rajeunies que les cultures conservées au froid, tandis que les cultures maintenues sous huile de vaseline et sur le milieu synthétique sans manganèse manifestaient un rajeunissement beaucoup plus important. Celui-ci était presque total après 4 mois de repos sous huile et après 2 mois seulement de maintien sur milieu synthétique; il était total dès le troisième mois sur ce dernier milieu.

Sur le mécanisme de ce rajeunissement, nous possédons quelques renseignements :

— Aucun des traitements utilisés n'arrête totalement la croissance; celle-ci se poursuit très lentement et le plus souvent d'une façon irrégulière, comme si elle n'intéressait que certains filaments.

— On peut passer dans un mélangeur-broyeur une culture visiblement sénescente pour en dissocier ses filaments qu'on peut ensuite repiquer isolément. Quelques-uns d'entre eux (moins de 1 %) donnent naissance à des cultures normales non sénescentes : il existe donc à l'intérieur d'une culture visiblement sénescente, quelques rares filaments sains, qui, laissés en place, sont incapables de poursuivre leur croissance.

A première vue, l'ensemble de ces faits suggère que le rajeunissement global des cultures, observé après traitement, est dû à la croissance sélective de filaments demeurés normaux : il ne s'agirait donc pas d'un rajeunissement réel. Toutefois, d'autres faits intéressant cette fois des souches sénescentes de naissance, c'est-à-dire ayant conservé le caractère sénescent, de leur mère paraissent difficilement conciliable avec ce point de vue :

— de telles souches peuvent être rajeunies, tout comme les souches ayant acquis leur caractère sénescent à la suite d'une multiplication végétative intense, ce rajeunissement conduisant à une souche de longévité en accord avec celle des parents;

— lorsqu'on dissocie les filaments d'une telle souche sénescente, on observe, là aussi, quelques filaments sains.

Il paraît très plausible d'admettre que l'existence de tels filaments résulte, au moins dans ce cas, d'un rajeunissement véritable. S'il en était ainsi, il resterait évidemment à établir que le rajeunissement global décrit plus haut résulte du même mécanisme.

(1) G. Rizet, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 838.
(2) D. Marcou, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 1153.
(3) F. Monnot, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 2263.
(4) G. Rizet, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 663.
(5) J. Tavlitzki, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 2341.

GÉNÉTIQUE. — *Les modifications qui conduisent à la sénescence chez* Podospora *sont-elles de nature cytoplasmique.* Note de M. **Georges Rizet**, présentée par M. Roger Heim.

Les particularités des ségrégations observées dans la descendance des croisements entre souches jeunes et souches sénescentes s'expliquent si l'on admet que la sénescence résulte de modifications cytoplasmiques.

Nous savons que le *Podospora anserina*, maintenu en croissance végétative continue, dans les conditions courantes de culture n'a pas une longévité infinie : au bout d'un certain temps, variable selon les souches, il manifeste des signes de dégénérescence et meurt [1]. Quelle est la nature des modifications qui conduisent à la sénescence chez cet organisme ? S'agit-il de modifications nucléaires telles que l'accumulation de noyaux porteurs de létaux récessifs par exemple ou de modifications d'ordre cytoplasmique ?

Les diverses observations déjà rapportées [1], [2], [3], ne permettent pas de répondre à cette question, mais cependant la possibilité d'obtenir chez cet organisme des croisements réciproques [4], ainsi que le fait que des souches mères présentant des symptômes visibles de sénescence sont encore capables de se reproduire nous ont permis d'obtenir quelques données intéressantes à ce sujet.

Étant données une souche + et une souche —, on peut réaliser les croisements suivants : souche jeune × souche jeune, souche sénescente × souche sénescente, souche jeune × souche sénescente. Dans ce dernier cas, la souche jeune peut être soit la souche +, soit la souche — et, si l'on réalise les croisements par spermatisation, soit la souche utilisée comme mâle, soit celle utilisée comme femelle.

Les jeunes souches conservées au frigidaire ne vieillissant pas (*loc. cit.*), ces divers croisements peuvent être réalisés simultanément et leurs descendances étudiées dans des conditions absolument uniformes.

De telles expériences, effectuées à plusieurs reprises avec des souches variées, donnent les résultats suivants :

1° Les croisements dans lesquels la *mère* est une souche jeune, quel que soit le stade de l'évolution de l'autre parent, fournissent une descendance normale quant à sa longévité.

2° Les croisements dans lesquels la *mère* est une souche sénescente

fournissent des fructifications qui se répartissent en deux types bien distincts :

*a*. les unes contiennent des asques dont les ascopores, semées isolément, conduisent à des souches à longévité normale, c'est-à-dire ne manifestent pas le caractère sénescent de la mère;

*b*. les autres contiennent des asques dont pratiquement toutes les ascopores conduisent à des souches immédiatement sénescentes; celles-ci ne diffèrent que par le degré de leur sénescence visible, et le plus souvent ce degré est le même pour les quatre souches issues des ascopores d'un même asque. Il est fréquent également qu'il y ait une certaine homogénéité dans la sénescence de toutes les souches issues d'un même périthèce : parfois les ascopores ne germent pas ou ne donnent que quelques filaments; d'autres fois, la plupart des souches issues d'un même périthèce peuvent être repiquées une ou deux fois. Très rarement des ascopores issues de tels périthèces conduisent à des souches normales, mais leur répartition dans les asques est quelconque.

Les proportions respectives de ces deux sortes de périthèces sont très variables. Le plus souvent avec les souches S ([5]) que nous utilisons couramment les fructifications aberrantes sont rares (de 0 à 10 %); mais avec certaines souches nouvellement isolées et à longévité faible, ce pourcentage peut atteindre 80 ou 90 %. Le type de souche utilisée joue à cet égard un rôle beaucoup plus important que le degré de sénescence de la souche mère.

L'interprétation de tels résultats doit évidemment rendre compte de deux aspects particulièrement importants :

1° le fait que le caractère sénescent de la descendance ne peut être apporté que par la mère;

2° le fait qu'aucune ségrégation n'est observée dans l'asque et que tous les asques d'un même périthèce donnent naissance à des souches d'un seul type : normal ou sénescent.

Elle doit également tenir compte du fait indéniable ([6]) que chez l'organisme en question, un seul noyau femelle et un seul noyau mâle sont à l'origine du périthèce.

Si la sénescence résultait de modifications nucléaires, telles que l'accumulation de noyaux létaux, on pourrait rendre compte de l'existence de deux types de fructifications dans la descendance de certains croisements; on pourrait à la rigueur comprendre l'influence du sens du croisement, les micronidies uninucléées qui servent d'éléments mâles pouvant être non fonctionnelles lorsqu'elles portent un létal. Mais il est impossible d'expliquer de cette manière l'absence de ségrégation dans les asques.

L'hypothèse que la sénescence repose sur une modification cytoplasmique, s'accorde beaucoup mieux avec l'ensemble des résultats.

L'absence de ségrégation dans les asques, décrits ci-dessus, rappelle les phénomènes que nous avons observés chez le même organisme depuis longtemps déjà (7) ou plus récemment ceux qui, chez les Levures (8) ou chez les *Neurospora* (9) ont été décrits par Ephrussi et Mitchell. Le fait que le même croisement fournit des asques de deux types différents, rappelle étonnamment nos observations anciennes et celles qui, chez les Levures, ont été analysées récemment par Ephrussi et ses collaborateurs. L'importance de la souche sénescente utilisée comme mère pour la fréquence des fructifications aberrantes est à rapprocher du degré de *suppressivité* des souches *petites* utilisées par Ephrussi, Margerie-Hottinger et Roman (10).

Dans le cas rapporté ici, la seule ségrégation observée est à l'origine du périthèce, alors que chez les Levures, c'est le zygote qui présente ou non le caractère mutant; ceci n'est probablement qu'une conséquence de l'histoire du périthèce qui débute chez *Podospora* par un élément binucléé.

Le caractère sénescent ou non de la descendance du périthèce entier paraît acquis dès ce moment par un mécanisme sur lequel on ne peut formuler que des hypothèses. La modification est-elle apportée régulièrement par chaque élément femelle et disparaît-elle dans une certaine fraction d'entre eux après l'arrivée du noyau mâle ? Cela serait en accord avec la vieille idée du rôle de la sexualité en tant que facteur de rajeunissement.

Même s'il en était ainsi, deux remarques s'imposeraient : d'abord le rajeunissement, s'il est réel, se produirait avant la caryogamie qui a lieu dans les asques; d'autre part, il s'agirait d'un mécanisme inconstant puisqu'il existe des fructifications aberrantes parfois très nombreuses. Ce dernier aspect n'est pas sans rappeler la transmission de certaines viroses végétales ou certains aspects de la transmission de la sensibilité au $CO_2$ chez la Drosophile étudiée par l'Heritier et ses collaborateurs.

La possibilité de ces comparaisons, qu'on pourrait d'ailleurs multiplier, renforce l'idée de la nature cytoplasmique de ce que nous appelons la sénescence chez *Podospora*.

(1) G. Rizet, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 838.
(2) G. Rizet, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 1106.
(3) D. Marcou, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 895.
(4) F. Monnot, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 2330.
(5) G. Rizet, *Rev. Biol. et Cytol. végétales*, 13, 1952, p. 51-92.
(6) G. Rizet et C. Engelman, *Rev. Biol. et Cytol. végétales*, 11, 1949, p. 201-304.
(7) G. Rizet, *Bull. Soc. Lin. Normandie*, 9e série, 2, p. 131-137.
(8) B. Ephrussi et A. M. Chimènes, *Ann. Inst. Pasteur*, 76, 1949, p. 361-364.
(9) M. B. Mitchell et H. K. Mitchell, *Proc. Nat. Acad. Sc.*, Washington, 38, 1952, p. 442-449.
(10) B. Ephrussi, H. Margerie-Hottinger et H. Roman, *Proc. Nat. Acad. Sc.*, Washington, 41, 1955, p. 1065 et 1071.

PHYSIOLOGIE. — *Les modifications réflexes de l'excitabilité nerveuse par les sons et les ultrasons chez divers Orthoptères.* Note de Mmes **Henriette Mazoué** et **Marie-Claire Busnel** et de M. **Paul Chauchard**, présentée par M. Robert Courrier.

Ayant mis en évidence et étudié chez les Mammifères (Rat, Souris, Homme) les modifications réflexes de l'excitabilité des nerfs moteurs sous l'effet de l'audition des sons et ultrasons (métachronoses audiogènes) (1), nous nous sommes proposés d'étendre ces recherches à divers Orthoptères parmi lesquels certaines espèces dont l'une d'entre nous avec R. G. Busnel a mis en évidence une réactivité aux signaux acoustiques (phonocinèse) (2).

Le test était la variation de chronaxie d'une patte locomotrice (flexion) mesurée à l'aide d'une cathode en forme de crochet sur laquelle reposait la patte au niveau d'une articulation, l'anode étant diffuse, plaque métallique entourée de coton imbibé d'eau salée sur laquelle appuyait le corps de l'insecte placé sur le dos. On soumettait entre temps l'animal à des signaux de fréquence et d'intensité connues émis par un ionophone pour les hautes fréquences et les ultrasons ou une chambre de compression pour les fréquences basses, l'appareil étant placé à quelques centimètres du sujet. Les fréquences étudiées ont été comprises entre 1 et 100 kHz avec des intensités allant de 60 à 110 dB au niveau de l'animal. Un manipulateur permettait de régler la durée ou le rythme des signaux : nous avons utilisé des signaux continus uniques d'une durée de 15 à 60 s et des signaux brefs (0,1 à 0,5 s) répétés à un rythme de 1 à 2 par seconde pendant 5 à 60 s. Suivant les modalités d'obtention de la métachronose les insectes étudiés se sont répartis en deux groupes.

1° Dans une première catégorie, les sons continus sont inefficaces et seuls des sons discontinus rythmés provoquent une réaction qui est une diminution de chronaxie dont l'ampleur et surtout la durée permettent l'appréciation quantitative. Tout se passe comme dans le cas des Mammifères soumis à des sons d'une fréquence inférieure à 5 000 Hz.

La limite supérieure d'efficacité est très élevée chez *Locusta migratoria migratorioides* (R et F) qui réagit aux sons discontinus jusqu'à 50 000 Hz, l'optimum d'efficacité étant de 15 000. Avec *Nomadacris septemfasciata* (Serville) la réaction s'arrête à 20 000 et avec *Schistocerca gregaria* (Forsk) cette limite est reportée à 7 000 Hz. Par comparaison, rappelons que la phonocinèse trouvée par les Busnel s'obtient pour la première espèce jusqu'à 35 000 à 40 000, jusqu'à 16 000 à 17 000 pour les deux autres. La réaction chronaxique va plus loin dans le cas des deux premières espèces, mais avec une différence analogue entre *Locusta* et *Nomadacris*. Par contre

la cinèse de *Schistocerca* est provoquée encore par des sons sans efficacité chronaxique. Dans ces réactions l'ablation de la tête ne supprime pas plus la métachronose que la cinèse, ce qui est en rapport avec la localisation des récepteurs et des centres.

2° Dans la seconde catégorie, il y a efficacité des sons continus prolongés de fréquence supérieure à 5 000 Hz et jusque très loin dans la gamme ultrasonore. Par contre les fréquences inférieures à 5 000 Hz ne sont actives que par signaux brefs discontinus. C'est un type de réaction identique à celui des Mammifères qui eux aussi ont une limite inférieure analogue de réactivité aux sons continus. Par exemple, *Periplaneta americana* Fabr. réagit aux sons continus par une diminution de chronaxie motrice de 50 000 à 70 000 Hz avec optimum à 50 000 Hz. Une autre espèce, *Gryllus campestris* L., se comporte de façon analogue. Rappelons que la Souris nous a donné une limite de même ordre alors que la réaction s'arrête chez le Rat et l'Homme pour des fréquences bien plus basses.

A l'inverse du cas précédent, la suppression de la tête ou simplement l'ablation des antennes empêche dans ces dernières espèces l'efficacité des signaux continus, tandis que celle des signaux discontinus subsiste, ce qui ramène au premier groupe. Il semble donc que l'efficacité des sons continus et discontinus dépende de la mise en jeu de récepteurs sensoriels différents, les sons continus utilisant des récepteurs antennaires du type organe de Johnston ou poils chordotonaux et les sons discontinus des récepteurs situés sur le corps ou les pattes pouvant être par exemple des tympans ou des cerques. Indiquons que dans les espèces du premier type qui normalement ne réagissent pas au signal continu prolongé, une telle réaction apparaît sur la tête isolée (en prenant pour seuil la chronaxie d'un palpe buccal); elle est en rapport là aussi avec un récepteur antennaire, mais celui-ci n'est pas apte à déclencher cette réaction sur l'animal *in toto*.

Entre les deux modalités, il n'y a en fait qu'une différence de réactivité à deux modalités de stimulation vibratoire sonore : les récepteurs mis en jeu par un signal continu déclenchent une réaction qui croît beaucoup avec la prolongation de la stimulation, alors que les récepteurs responsables de la réponse au signal discontinu ne sont activés que tout au début de la stimulation et de façon transitoire, la répétition des stimulations étant ici très efficace comme dans l'excitation électrique ordinaire neuromusculaire.

Nous pouvons donc conlure que chez ces Orthoptères comme chez les Mammifères, il existe des métachronoses réflexes sous l'effet des stimulations de récepteurs sensibles aux signaux acoustiques sur une très large bande de fréquence avec une modalité différente d'action des signaux selon qu'ils sont continus et prolongés ou brefs et répétés, mais alors que

chez les Mammifères, il s'agit d'une différence dans le siège central de la réponse, chez les Insectes, il semble essentiellement y avoir des récepteurs différents et il existe des espèces qui ne possèdent pratiquement que la réactivité aux signaux discontinus.

(1) R. G. Busnel, P. Chauchard et H. Mazoué, *Comptes rendus*, **240**, 1955, p. 2347; P. Chauchard et H. Mazoué, *C. R. du Congrès de l'A.F.A.S.*, Dijon, 1956.
(2) M. C. et R. G. Busnel, *Comptes rendus*, **242**, 1956, p. 292.

ENDOCRINOLOGIE. — *Action du glucagon sur le glucose libre du foie chez le Canard.* Note de MM. **René Agid** et **Pierre Mialhe**, présentée par M. Robert Courrier.

Le glucagon provoque chez le Canard pancréatectomisé une diminution importante du glucose libre du foie; en dehors d'une action glycogénolytique possible, il paraît favoriser la sortie du glucose de la cellule hépatique.

Chez le Canard, le glucagon joue un rôle particulièrement important dans la régulation de la glycémie : il permet de corriger l'hypoglycémie du Canard pancréatectomisé à jeun (1), et, en association avec l'insuline, dans certaines conditions, de maintenir une glycémie et une tolérance au glucose normales (2). Pour préciser les modalités d'action de cette hormone, il était utile d'étudier l'action du glucagon au niveau du foie, d'une part, sur le glycogène, et d'autre part, sur le glucose libre, dont le rôle dans la régulation glycémique est rarement envisagé et dont il existe peu de déterminations. On sait cependant que, chez le Lapin, par exemple, le glucose libre du foie se maintient à une concentration très élevée (1 % en moyenne) au cours d'états physiologiques variés (3), c'est-à-dire que la quantité totale contenue dans le foie est trois à quatre fois plus importante que celle du sucre du sang total de l'animal. Intermédiaire probable entre le glycogène du foie et le glucose sanguin, ce composé n'est pas lié au sucre du sang par un équilibre de diffusion simple, et ses variations doivent présenter un intérêt physiologique certain.

Le glycogène et le glucose du foie ont été déterminés chez des canards mâles Kaki Campbell, âgés de 6 mois à un an. La glycémie a été déterminée suivant la méthode de Hagedorn, le glycogène suivant celle de Schaffer-Somogyi, et le glucose libre du foie d'après une méthode décrite par l'un de nous (4). Les animaux ont été répartis en quatre groupes :

1. Canards à jeun depuis 24 à 48 h.
2. Canards à jeun, autopsiés 1 h après une injection de 10 μg intraveineuse et de 200 μg intramusculaire de glucagon par kilogramme.
3. Canards à jeun examinés 4 h après pancréatectomie.

4. Canards à jeun, pancréatectomisés, examinés 4 h ou plusieurs jours après l'opération, 1 h après avoir reçu les mêmes doses de glucagon que les normaux. En outre, deux animaux ont été autopsiés 25 h après l'opération, après maintien de la glycémie à la normale par le glucagon pendant 18 et 23 h.

Les tableaux donnent les valeurs de la glycémie, du glycogène et du glucose libre du foie, avec leurs marges de variation pour les quatre groupes d'animaux. On voit que le glucagon augmente la glycémie et que l'élévation de celle-ci est plus importante chez les animaux dépancréatés que chez ceux qui disposent d'une sécrétion d'insuline. Les valeurs les plus basses du glycogène hépatique s'observent chez les animaux dépancréatés recevant du glucagon, mais les variations importantes d'un animal à l'autre ne permettent pas de conclure à une action glycogénolytique nette du glucagon, d'autant plus que, chez les canards non opérés, la valeur moyenne est plus importante après action de cette hormone. Par contre, les valeurs du glucose libre sont homogènes et l'on peut constater avec la plus grande netteté la chute considérable du glucose du foie sous l'effet du glucagon chez les animaux dépancréatés. Chez les animaux normaux, la valeur moyenne du glucose du foie après action du glucagon est un peu plus basse également mais l'examen des chiffres individuels ne permet pas de conclure d'une façon ferme. La chute du glucose libre du foie est masquée chez l'animal pourvu d'un pancréas, par suite d'une sécrétion réactionnelle d'insuline que nous décrirons dans une publication ultérieure, même en l'absence d'hyperglycémie.

Ces résultats sont d'une interprétation délicate, mais nous paraissent justifier deux remarques. En premier lieu, on notera que la diminution du glucose libre du foie peut l'amener d'une valeur voisine de 600 mg % à des taux inférieurs à ceux de la glycémie, montrant à quel point l'équilibre entre le glucose hépatique et le glucose sanguin est complexe. Ces valeurs très basses du glucose et en général des glucides hépatiques posent la question de savoir si, après action du glucagon, l'hyperglycémie

| Nos. | Glycémie. | Glycogène hépatique (mg %). | Glucose libre du foie (mg %). | Observations. |
|---|---|---|---|---|
| | | Canards normaux. | | |
| 240........... | 119 | 233 | 981 | 24 h de jeûne |
| 238........... | 138 | 81 | | » |
| 281........... | 126 | 189 | 600 | » |
| 232........... | 114 | 132 | 304 | » |
| 242........... | 153 | 455 | 755 | 48 h de jeûne |
| 63........... | 122 | 199 | 610 | » |
| Valeur moyenne | 129 ± 13 (a) | 215 ± 102 | 650 ± 222 | |

| Nos. | Glycémie. | | Glycogène hépatique (mg %). | Glucose hépatique (mg %). | Observations. |
|---|---|---|---|---|---|
| | **Canards normaux + glucagon ([b]).** | | | | |
| | Avant glucagon. | Après glucagon. | | | |
| 233 | 116 | 177 | 305 | 500 | 24 h de jeûne |
| 271 | 117 | 184 | 945 | 930 | » |
| 241 | 124 | 212 | 112 | 470 | » |
| 279 | 117 | 150 | 92 | 306 | » |
| Valeur moyenne | 118 ± 3 ([a]) | 180 ± 22 | 364 ± 346 | 551 ± 230 | |
| | **Canards pancréatectomisés.** | | | | |
| 236 | 60 | | 223 | 785 | 24 h de jeûne, 4 h après opération |
| 239 | 43 | | 150 | 630 | 24 h de jeûne, 4 h après opération |
| 253 | 61 | | 72 | 520 | 24 h de jeûne, 18 jours après opération |
| 245 | 120 | | 84 | 515 | 24 h de jeûne, 21 jours après opération |
| Valeur moyenne | 71 ± 29 ([a]) | | 132 ± 60 | 615 ± 122 | |
| | **Canards pancréatectomisés + glucagon.** | | | | |
| | Avant glucagon. | Après glucagon. | | | |
| 287 | 72 | 236 | 76 | 328 | 24 h de jeûne, 4 h après opération ([b]) |
| 168 | 45 | 173 | 53 | 268 | 24 h de jeûne, 4 h après opération ([b]) |
| 270 | 50 | 160 | 66 | 267 | 24 h de jeûne, 4 h après opération ([b]) |
| 237 | 65 | 157 | 98 | 295 | 24 h de jeûne, 4 h après opération ([b]) |
| 259 | 83 | 191 | 25 | 126 | 48 h de jeûne, 25 h après opération ([c]) |
| 252 | 53 | 240 | 36 | 270 | 48 h de jeûne, 25 h après opération ([d]) |
| 276 | 79 | 213 | 20 | 215 | 24 h de jeûne, 21 jours après opération ([e]) |
| 273 | 55 | 59 | 0 | 27 | 24 h de jeûne, 19 jours après opération ([b]) |
| Valeur moyenne | 63 ± 13 ([a]) | 179 ± 51 | 47 ± 24 | 224 ± 94 | |

([a]) Erreur standard.

([b]) 10 µg intraveineuse + 200 µg intramusculaire. Prélèvements 1 h après l'injection.

([c]) 475 µg de glucagon en 18 h. Prélèvements 1 h après la dernière injection.

([d]) 960 µg de glucagon en 23 h. Prélèvements 1 h après la dernière injection.

([e]) 75 µg de glucagon. Prélèvements 1 h après l'injection.

est entièrement d'origine hépatique, malgré la néoformation constante de sucre dans cet organe à partir de protides ou de lipides. En deuxième lieu, on peut se demander si l'action primaire du glucagon porte sur le glycogène hépatique ou sur le glucose libre du foie. Même si l'effet porte, suivant l'opinion classique, sur l'hydrolyse du glycogène, la diminution si importante du glucose libre s'explique difficilement, puisqu'on s'attendrait, sinon à une augmentation, du moins au maintien du taux de ce composé. Il paraît nécessaire d'admettre que le glucagon est aussi capable d'agir sur le passage du glucose des cellules hépatiques vers le sang. Dans ces conditions l'hydrolyse du glycogène, quel qu'en soit le mécanisme enzymatique, pourrait se produire secondairement, tendant à maintenir le glucose hépatique à sa valeur normale. Étant donnée la complexité des réactions de l'organisme, cette hypothèse sur le mécanisme d'action du glucagon au niveau du foie n'est pas exclusive. En outre, il est possible que le glucagon ait une action extrahépatique.

(1) P. Mialhe, *Comptes rendus*, **241**, 1955, p. 1851.
(2) P. Mialhe, *Comptes rendus*, **244**, 1957, p. 385.
(3) R. Agid, *Thèse de Sciences*, Paris, 1953.
(4) R. Agid, *Comptes rendus*, **237**, 1953, p. 1777.

ANTHROPOLOGIE. — *Les différences sexuelles d'ordre pondéral dans les os longs de l'Homme*. Note de M. **Henri-V. Vallois**, présentée par M. Louis Fage.

Des différents caractères métriques qui distinguent les os longs masculins des os longs féminins, le poids est de beaucoup le meilleur. Sur les os de l'avant-bras en particulier, les différences sexuelles d'ordre pondéral sont presque du simple au double.

Les seules différences sexuelles habituellement considérées dans les os longs sont celles qui ont trait au développement des saillies articulaires ou musculaires et à la longueur maximum; occasionnellement, on y ajoute celles du périmètre minimum. Dans une étude portant sur 72 humérus masculins et 58 féminins, 36 radius masculins et 18 féminins, 37 cubitus masculins et 19 féminins, 34 fémurs masculins et 15 féminins, tous os provenant de Français de 25 à 90 ans et de sexe connu, j'ai relevé pour chaque os la longueur, le périmètre, le poids et le volume, et calculé l'indice de robustesse (périmètre minimum × 100/longueur maximum). Le tableau qui suit donne les valeurs des os féminins, exprimées en pour-cent de celles des os masculins.

| | Humérus. | Radius. | Cubitus. | Fémur. |
|---|---|---|---|---|
| Longueur maximum.......... | 92,6 | 88,2 | 89 | 93,3 |
| Périmètre minimum.......... | 87,3 | 82,8 | 81,4 | 92,9 |
| Poids.................... | 62,1 | 56,7 | 57,6 | 76,4 |
| Volume.................... | 70,6 | 60,8 | 64,6 | 78,1 |
| Indice de robustesse......... | 93,8 | 94,8 | 91,5 | 100 |

Un certain nombre de faits résultent de ce tableau :

1° La longueur maximum des os féminins vaut à peu près les 9/10e de celle des os masculins. La différence est donc un peu plus faible que celle normalement observée pour la stature : 92 à 93 %;

2° Le périmètre minimum, dimension qui exprime le développement de l'os dans le sens transversal, à un niveau où le rôle des insertions musculaires est pratiquement nul, présente une différence sexuelle un peu plus marquée : 85 % en moyenne. Par rapport à l'os masculin, l'os féminin perd donc plus en épaisseur qu'il ne perd en longueur;

3° L'indice de robustesse montre une différence sexuelle bien moindre que celle des deux dimensions qui le composent, et qui tombe même à zéro pour le fémur. Ceci confirme la faible action du sexe dans les rapports entre longueur et épaisseur;

4° Le poids présente une différence sexuelle beaucoup plus accusée que les trois données précédentes et qui, pour les os de l'avant-bras, va presque du simple au double;

5° Le volume montre lui aussi une forte différence, quoiqu'un peu moins marquée que pour le poids. Si l'on substitue au volume réel un volume théorique pris en considérant l'os comme un cylindre dont le périmètre minimum serait la circonférence et la longueur maximum la hauteur, on obtient des valeurs plus élevées de 2 à 5 unités. La diminution de l'os dans le sens transversal est donc plus accusée au niveau des épiphyses que de la diaphyse;

6° Toutes les différences sexuelles, pour les dimensions considérées, sont particulièrement marquées pour les os de l'avant-bras; elles sont minimums pour le fémur.

L'examen de la distribution des cas individuels permet encore de constater que, pour aucune des valeurs considérées, la totalité des os masculins ne peut être séparée de la totalité des os féminins. Il y a toujours chevauchement, c'est-à-dire que certains des os d'un des sexes ont des valeurs qui les placent à côté de ceux du sexe opposé.

Mais ce chevauchement, très marqué pour la longueur maximum et le périmètre minimum, l'est peu au contraire pour le poids et le volume. Si, faisant abstraction des cas extrêmes, on ne considère que la zone où les os masculins et féminins sont sensiblement à égalité, on constate que, pour l'humérus, cette zone comprend 42 os quand on considère la longueur, et 14 seulement quand on considère le poids (*fig.* 1 et 2), soit respectivement 32.3 et 10.7 % de l'ensemble. La différence est moins élevée pour le fémur : 21.4 % (longueur) et 18.3 % (poids). Elle s'accuse par contre beaucoup pour les os de l'avant-bras : la zone de chevauchement inclut 25.9 % des radius et 21.4 % des cubitus pour la longueur, tandis qu'elle a pratiquement disparu pour le poids. Seuls un radius et un cubitus

masculins se rangent dans la catégorie féminine, un radius et deux cubitus féminins dans la catégorie masculine; sur les graphiques, les courbes de distribution des deux sexes sont presque complètement indépendantes.

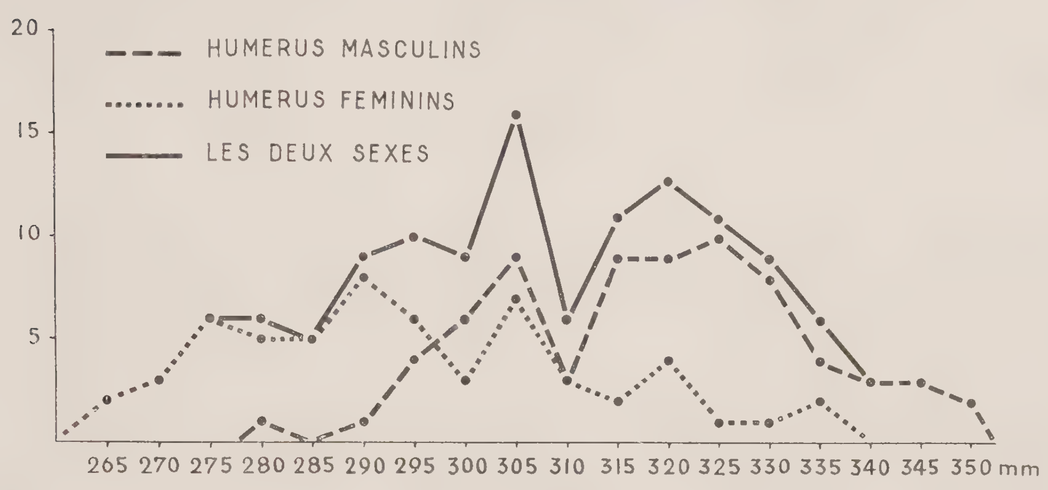



Fig. 1. — Humérus, distribution des longueurs.

Les résultats précédents ne sont naturellement pas propres aux os étudiés, non plus qu'aux Français. Des comparaisons faites sur des squelettes d'autres groupes raciaux (Noirs et Fuégiens), ou correspondant à d'autres os (vertèbres, clavicules, omoplates, tibias) ont donné des résultats analogues.

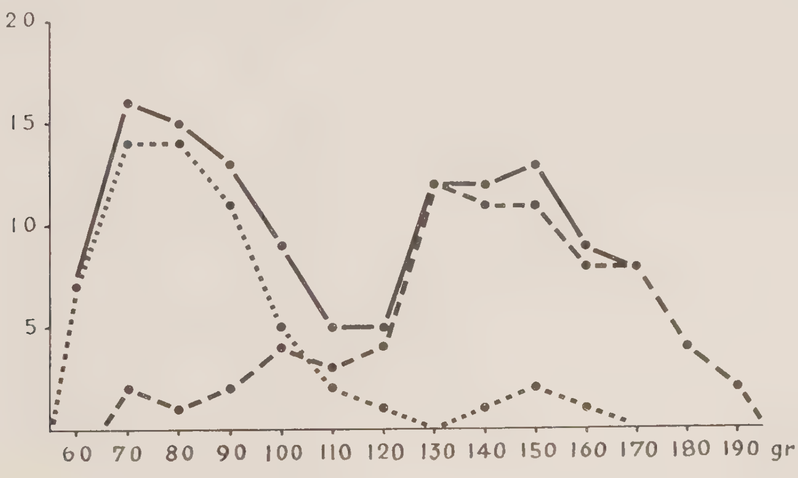



Fig. 2. — Humérus, distribution des poids.

Il est d'autre part connu depuis longtemps que le crâne, et plus spécialement la mandibule, présentent de fortes différences sexuelles pondérales. Mais celles constatées au niveau des os longs sont beaucoup plus marquées encore : le poids chez ceux-ci tient simultanément compte en effet de la

différence en longueur, de celle en épaisseur, de la différence éventuelle en densité, des différences enfin dues au développement des régions articulaires et des saillies d'insertion. Mieux que tout autre caractère, il permet, quand on se trouve en présence d'un ensemble d'os longs non identifiés (cas fréquent dans les gisements préhistoriques), ou d'un squelette isolé (cas possible en médecine légale), d'obtenir une détermination d'une précision très supérieure à celle des divers caractères employés jusqu'ici.

BIOLOGIE MARINE. — *Un nouveau type de plate-forme organogène dans l'étage mésolittoral sur les côtes de l'île de Majorque* (*Baléares*). Note de MM. **Roger Molinier** et **Jacques Picard**, présentée par M. Louis Fage.

Poursuivant nos recherches sur la morphologie littorale liée à l'existence des organismes marins, nous avons pu étudier sur la roche calcaire de la Cala Figuera (côte Sud-Est de Majorque) une plate-forme organogène située dans l'horizon inférieur de l'étage mésolittoral, alors que les autres plate-formes organogènes que nous avons décrites de la Méditerranée (par exemple : plate-formes à *Vermetus cristatus*) se situent dans l'horizon supérieur de l'étage infralittoral.

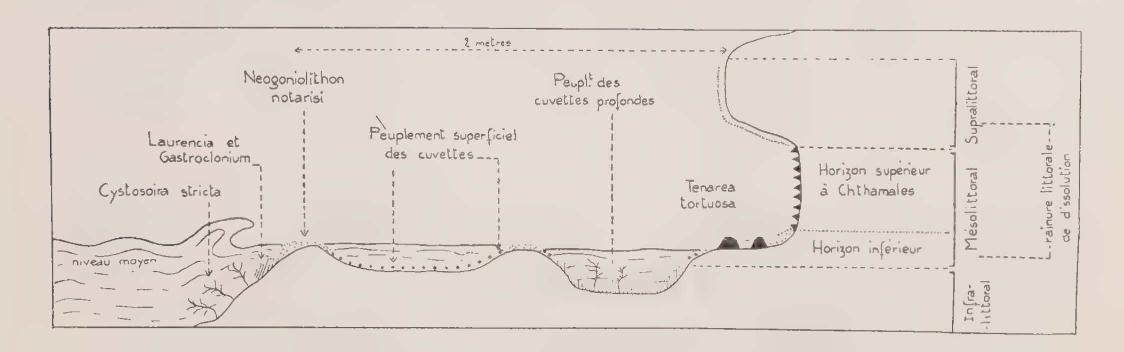
Nous préciserons tout d'abord que, à l'exception de la formation qui fait l'objet de cette Note, la zonation marine générale à Cala Figuera est parfaitement conforme à ce que l'on observe partout ailleurs en Méditerranée Occidentale. L'étage supralittoral présente une active dissolution de la roche par les Cyanophycées endolithes et est caractérisé par le Lichen *Verrucaria symbalana* dans les parties ombragées, le Gastéropode *Littorina* (*Melaraphe*) *neritoides* et l'Isopode *Ligia italica*.

L'étage mésolittoral, où l'on observe également une active dissolution de la roche par les Cyanophycées, présente un horizon supérieur à *Chthamalus stellatus* et *Patella lusitanica*, horizon au bas duquel apparaissent les premières *Rivularia atra* et où se superpose une ceinture de l'Algue *Polysiphonia sertularioides* (dét. H. Huvé); l'horizon inférieur de cet étage sera traité en détail ci-après.

Notons, en passant, que la rainure littorale de dissolution correspond ici à la base de l'étage supralittoral et à la totalité de l'horizon supérieur de l'étage mésolittoral.

L'étage infralittoral débute par un peuplement algal à base de *Laurencia papillosa* et *Gastroclonium clavatum* et se poursuit par l'habituelle et dense ceinture de *Cystoseira stricta* de mode battu ; le Pélécypode *Lithophaga aristata* (dont c'est là, nous semble-t-il, la première signalisation aux Baléares) perfore la roche en dessous des *Laurencia* et des *Gastroclonium*, tandis que l'habituel *Lithodomus lithophagus* débute sous la ceinture des Cystoseires.

Il nous reste maintenant à analyser l'horizon inférieur de l'étage méso-littoral, c'est-à-dire, précisément, la plate-forme subhorizontale partiellement protégée de la dissolution par les placages des Mélobésiées *Lithophyllum* sp. et *Neogoniolithon notarisi* (dét. H. Huvé). Ces placages sont




très généralement composés à 100 % par la Mélobésiée précitée, mais cependant, à la base de la rainure de dissolution littorale, il s'y mêle quelques thalles chétifs d'une autre Mélobésiée, *Tenarea tortuosa*. De même, vers l'extérieur de la plate-forme ainsi qu'au niveau des cuvettes qu'elle porte, il s'y mêle quelques *Vermetus cristatus*, cette dernière espèce ne pouvant s'y développer abondamment en raison du niveau trop élevé de la plate-forme. A la surface des thalles du *Neogoniolithon* on récolte de petits exemplaires du Chiton *Middendorfia caprearum*, tandis que dans la masse (quelques centimètres d'épaisseur au plus) on y trouve très abondamment le Pélécypode *Lasæa rubra* accompagné de quelques espèces de l'étage infralittoral qui remontent dans les microcavités : les Pélécypodes *Brachydontes minimus* et *Cardita calyculata*, et l'Isopode *Ischyromene lacazei*.

Les cuvettes de dissolution qui entaillent la plate-forme, là où n'existent pas les Mélobésiées protectrices, peuvent être divisées en deux catégories :

— les cuvettes peu profondes qui sont encore rattachables à l'étage mésolittoral, avec de grands *Middendorfia caprearum*, *Patella aspera*, *Rivularia atra*, *Callithamnium granulatum*, *Ceramium rubrum*, *Polysiphonia flocculosa* (Dét. H. Huvé), les trois dernières espèces étant connues comme s'installant hivernalement et à titre provisoire dans l'horizon inférieur de l'étage mésolittoral;

— les cuvettes plus profondes dont la marge supérieure porte un peuplement identique aux précédentes, mais dont le fond est peuplé d'espèces de l'étage infralittoral : sous-strate à base de *Laurencia papillosa* et *Gastroclonium clavatum*, strate élevée de *Cystoseira stricta* et *C. abrotanifolia*.

Il s'agit donc là d'une plate-forme érosive, partiellement protégée de la dissolution par un recouvrement fragmentaire d'une Algue calcaire au niveau de l'horizon inférieur de l'étage mésolittoral.

BIOCHIMIE. — *Sur l'obtention d'un acide désoxyribonucléique de thymus de veau hautement polymérisé sous une forme pulvérulente favorable à l'étude au microscope électronique.* Note (*) de M. **Roger Vendrely**, Mme **Colette Vendrely** et M. **Charles Sadron**, présentée par M. Robert Courrier.

Une méthode d'obtention de l'acide désoxyribonucléique de thymus de veau sous une forme pulvérulente est décrite. Cet état de l'acide désoxyribonucléique semble très favorable à l'étude au microscope électronique.

L'acide désoxyribonucléique hautement polymérisé préparé par extraction saline précipite en milieu alcoolique sous forme de longues fibres agglomérées. C'est sous cette forme fibreuse que se présentent généralement les différents acides désoxyribonucléiques polymérisés qu'on utilise dans la plupart des laboratoires pour les études tant physiques que physicochimiques.

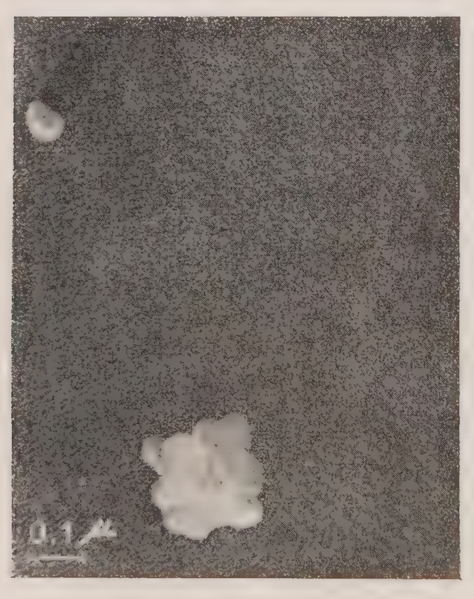



Fig. 1.

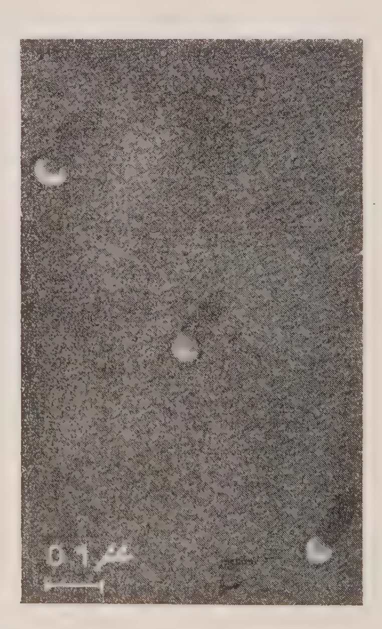



Fig. 2.

Récemment, nous avons réussi à obtenir un acide désoxyribonucléique polymérisé sous une forme très finement divisée en procédant de la façon suivante : un échantillon brut d'acide désoxyribonucléique est préparé à partir de thymus de veau par la méthode au sel. Cet acide nucléique est déprotéinisé par la méthode préconisée par Signer et Schwander (contact prolongé avec une solution saturée de ClNa, suivi de précipitation alcoolique). Ce matériel brut débarrassé de l'excédent de sel qu'il

renferme par une série de dissolutions dans de l'eau distillée, suivies de reprécipitations par l'alcool, acquiert alors la propriété d'être soluble dans des alcools de titre élevé.

En ajoutant de façon ménagée du chlorure de sodium à une solution de cet acide désoxyribonucléique dans de l'alcool isopropylique à 75°, on assiste à la formation d'un précipité d'une finesse extrême. Ce précipité recueilli et séché donne un produit pulvérulent très fin.

L'analyse chimique de cette poudre montre qu'il s'agit d'un acide nucléique authentique : P % = 8,82, N % = 15,6, N/P = 1,76. La masse moléculaire que Mme Freund a déterminée par diffusion de la lumière dans les solutions aqueuses salines est de l'ordre de 8 à 9 millions.

Cette forme pulvérulente de l'acide désoxyribonucléique est très propice à une étude au microscope électronique. Il suffit en effet de déposer la



Fig. 3.

poudre bien sèche sur un portoir du microscope et de l'examiner après ombrage au chrome ou à l'or. Nous avons ainsi obtenu des images de sphérules remarquablement nettes de 400 Å de diamètre environ et qui paraissent de taille assez régulière ou d'aggrégats de sphérules (clichés 1 et 2).

Dans certaines conditions d'hydratation (que nous aurons à préciser plus tard) il nous a été possible d'observer une sorte de « germination » de ces aggrégats de petites sphères qui s'épanouissent alors en filaments

extrêmement ramifiés dont les branches terminales présentent une finesse remarquable (cliché 3). L'épaisseur limite de ces filaments semble se trouver au voisinage de 20 Å, ce qui est justement l'ordre de grandeur attribué au diamètre de la double spirale de Crick et Watson.

Une étude plus approfondie de ce phénomène de transformation est en cours à l'heure actuelle.

(*) Séance du 21 janvier 1957.

CHIMIE BIOLOGIQUE ANALYTIQUE. — *Sur la séparation, en chromatographie de partage sur papier, de l'acide indolacétique, et de certains composés fluorescents (Scopolétine), apparentés à la Coumarine.* Note de M. **Jean Pavillard** et Mlle **Charlotte Beauchamp**, transmise par M. Raoul Combes.

Un nouveau mélange de solvants est proposé grâce auquel il est possible de séparer, en chromatographie sur papier, l'acide indolacétique et la scopolétine, que les méthodes usuelles de purification n'arrivent pas à séparer.

L'application de l'analyse chromatographique aux extraits auxiniques a montré, à côté de plusieurs substances actives sur la croissance : acide indol-3-acétique (AIA) et composés apparentés, l'existence constante d'une ou de plusieurs fractions inhibitrices diversement situées sur le chromatogrammes [Linser, Luckwill, Bennet-Clark et coll., Bitancourt, Nitsch (1)]. Le rôle de ces inhibiteurs dans la croissance est encore incertain, la plupart d'entre eux n'ayant pu jusqu'ici être identifiés. On ne connaît leur existence que par leur effet inhibiteur sur l'élongation des sections de coléoptiles.

Mais l'examen des chromatogrammes en lumière ultraviolette a permis de repérer certains de ces inhibiteurs car ils présentent une fluorescence caractéristique [Mavrodineanu, Sanford et Hitchcock (2)].

Utilisant cette technique pour des extraits de feuilles de tabacs, sains ou atteints de diverses maladies à virus, nous avons constaté que la méthode préconisée par Kefford (3) ne permettait pas d'obtenir une bonne séparation des divers composants de l'extrait à chromatographier. En effet, avec les solvants indiqués par cet auteur, on observe en ultraviolet, à l'emplacement de l'AIA une tache fluorescente bleu brillant, rappelant la fluorescence caractéristique (à pH donné) de la scopolétine (7-hydroxy, 6-méthoxycoumarine) [Best, Goodwin et Kavanagh, Swain, Eberhardt (4)].

Pour vérifier la possibilité de cette superposition, nous avons procédé à une série d'extractions par la méthode de Kefford (1954) et celle de Nitsch (1955) à partir de solutions mixtes de AIA et de scopolétine (Delta Chemical Co, N. Y.). Le mélange : solutions alcooliques de AIA $10^{-6}$ M

et de scopolétine $10^{-5}$ M, est traité par les solvants indiqués, puis purifié, exactement comme un extrait végétal.

On constate que :

1° La scopolétine *suit exactement* le AIA, en particulier dans toutes les phases de la purification d'après le protocole de Kefford. Faute d'un fluorescimètre, il ne nous a pas été possible de déterminer avec précision les pertes en scopolétine au cours de l'expérience, comme il est facile de le faire pour le AIA ([5]). Mais on en retrouve des quantités très importantes dans l'extrait final à chromatographier.

2° La séparation chromatographique n'est pas réalisée avec les solvants, phases stationnaire et mobile, préconisés par Kefford. On retrouve la scopolétine aux mêmes $R_f$ que le AIA (AIA : 0,35, scopolétine : 0,38).

Nous avons alors cherché un mélange permettant une bonne séparation de ces deux corps et le tableau résume les résultats obtenus :

| Phase stationnaire. | | Phase mobile. | | $R_f$. AIA. | $R_f$. Scop. | Observations et durée moyenne de la migration. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Isopropanol/$NH_3$/eau........ | 10/1/1 | Isopropanol/eau....... | 10/1 | 0,35 | 0,38 | Bennet-Clark et Kefford ([1]) |
| » ....... | 8/4/1 | Id. | | 0,50 | 0,55 | (10 h) |
| Isopropanol/eau............ | 10/1 | Id. | | 0,55 | 0,50 | (7 h) |
| Isopropanol/ac. acétique/eau. | 10/1/1 | Id. | | 0,20 | 0,25 | Pas de séparation |
| Isopropanol/isobutanol/eau... | 8/4/1 | Id. | | – | – | Pas de séparation |
| Isopropanol/butanol/eau..... | 8/4/1 | Id. | | – | – | Pas de séparation |
| Isobutanol/$NH_3$/eau......... | 10/1/1 | Isobutanol/eau........ | 10/1 | – | – | Pas de séparation |
| Isopropanol/acétone/eau..... | 10/1/1 | Isopropanol/eau ...... | 10/1 | 0,72 | 0,86 | Utilisation de l'acétone solvant de la scopolétine (Goodwin et Kavanagh) ([4]) |
| Isobutanol/acétone/eau...... | 10/1/1 | Isobutanol/eau........ | 10/1 | 0,61 | 0,64 | Utilisation de l'acétone solvant de la scopolétine (Goodwin et Kavanagh) ([4]) |
| Isopropanol/iso-butanol/acétone aq........ | 4/2/1 | Isopropanol/eau....... | 10/1 | 0,75 | 0,83 | (7 h) |
| Isopropanol/acétone/eau..... | 10/1/1 | Acétone aq........... | – | 0,95 | 0,95 | – |
| Isobutanol/acétone/eau...... | 10/1/1 | Isopropanol/acétone aq. | 10/1 | 0,74 | 0,87 | (6 h) |
| Isobutanol/acétone/eau...... | 10/2/1 | Isopropanol/eau....... | 10/1 | 0,52 | 0,86 | (6 h) |

Le meilleur couple de solvants est : isobutanol/acétone/eau en proportions 10/2/1 (en volumes) pour la phase stationnaire et isopropanol/eau (10/1) pour la phase mobile.

*En chromatographie bidimensionnelle* par contre, tous les mélanges permettent d'obtenir une bonne séparation des deux corps. Cependant on assiste régulièrement à une détérioration partielle du AIA qui se scinde en deux taches colorées différemment par les réactifs utilisés. Il s'agit très probablement d'une oxydation partielle de l'acide par l'oxygène présent dans l'atmosphère de la cuve, puisque cette disjonction s'effectue même en l'absence de scopolétine, comme nous l'avons vérifié.

*En conclusion*, lorsqu'il s'agit d'extraits végétaux à chromatographier, il est nécessaire de faire toujours un examen en lumière ultraviolette filtrée pour vérifier si l'absence d'activité biologique du AIA à l'emplacement prévu ne proviendrait pas de la superposition à cet acide d'un inhibiteur analogue à la scopolétine. Si l'on observait une fluorescence différente de celle indiquée par Leopold et Sen pour le AIA, il conviendrait alors de faire un essai avec le couple de solvants que nous préconisons dans cette Communication.

(1) Linser, *Planta*, 39, 1951, p. 377; Luckwill, *Nature*, **169**, 1952, p. 375; Bennet-Clark et coll., *Nature*, **171**, 1953, p. 645; Bitancourt, *Rev. Gén. Bot.*, **62**, 1955, p. 498-598; Nitsch, *Beiträge Biol. Pflanzen*, **31**, 1955, p. 387-408.

(2) Mavrodineanu, Sanford et Hitchcock, *Contrib. Boyce Thompson Inst.*, **18**, 1955, p. 167-172.

(3) Kefford, *J. Exp. Bot.*, **6**, 1955, p. 129-151.

(4) Best, *Austr. J. Exp. Biol. Med. Sci.*, **22**, 1944, p. 251-255; Goodwin et Kavanagh, *Bull. Torrey Bot. Club*, **76**, 1949, p. 255-265; Swain, *J. Biol. Chem.*, **53**, 1953, p. 200-208; Eberhardt, *Zeits. f. Bot.*, **43**, 1955, p. 405-422.

(5) Intensité de la coloration du AIA avec les réactifs de Salkowski modifié et d'Ehrlich (P. Larsen, *Modern methods of plant analysis*, 3, 1955, p. 612-614).

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Remplacement total de la méthionine par la sélénométhionine dans les protéines d'*Escherichia coli. Note de MM. **Georges N. Cohen** et **Dean B. Cowie**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Un mutant d'*Escherichia coli* incapable de synthétiser la méthionine peut croître exponentiellement et synthétiser des protéines enzymatiquement actives en présence de sélénométhionine et en l'absence totale de méthionine.

R. Munier et G. N. Cohen (1), (2) ont vu que la para-fluorophénylalanine peut être incorporée à la place de la phénylalanine et de la tyrosine dans les protéines d'*Escherichia coli*. Lorsque la proportion d'analogue n'est pas trop élevée (environ 50 % de remplacement), les protéines synthétisées comprennent encore certains enzymes actifs (β-galactosidase, par exemple). Au contraire, lorsque la teneur en *p*-fluorophénylalanine est maximum, et que toute la phénylalanine et toute la tyrosine sont remplacées, les bactéries ne synthétisent plus de β-galactosidase.

Nous décrivons ici une situation où un analogue structural de la méthionine, la sélénométhionine, remplace intégralement l'aminoacide naturel correspondant. Les protéines formées au cours de la croissance normale observée sont, dans ce cas, fonctionnelles.

Nous avons utilisé le mutant d'*E. coli* ML 304 *d*, exigeant la méthionine pour sa croissance. Ce mutant croît exponentiellement et peut être repiqué

indéfiniment sur milieu synthétique additionné de sélénométhionine à la place de méthionine, en présence de sulfate pour assurer la synthèse des autres métabolites soufrés (cystéine, glutathion, vitamines).

Le taux de croissance est réduit par rapport à celui obtenu avec la méthionine (temps de division augmenté de 30 %). Nous avons vérifié régulièrement que le mutant employé était stable; en effet, après 70 générations sur sélénométhionine, nous avons constaté que les bactéries étaient toujours incapables de se développer sur un milieu minimum; d'autre part, nous avons cultivé le mutant sur sélénométhionine en présence de sulfate

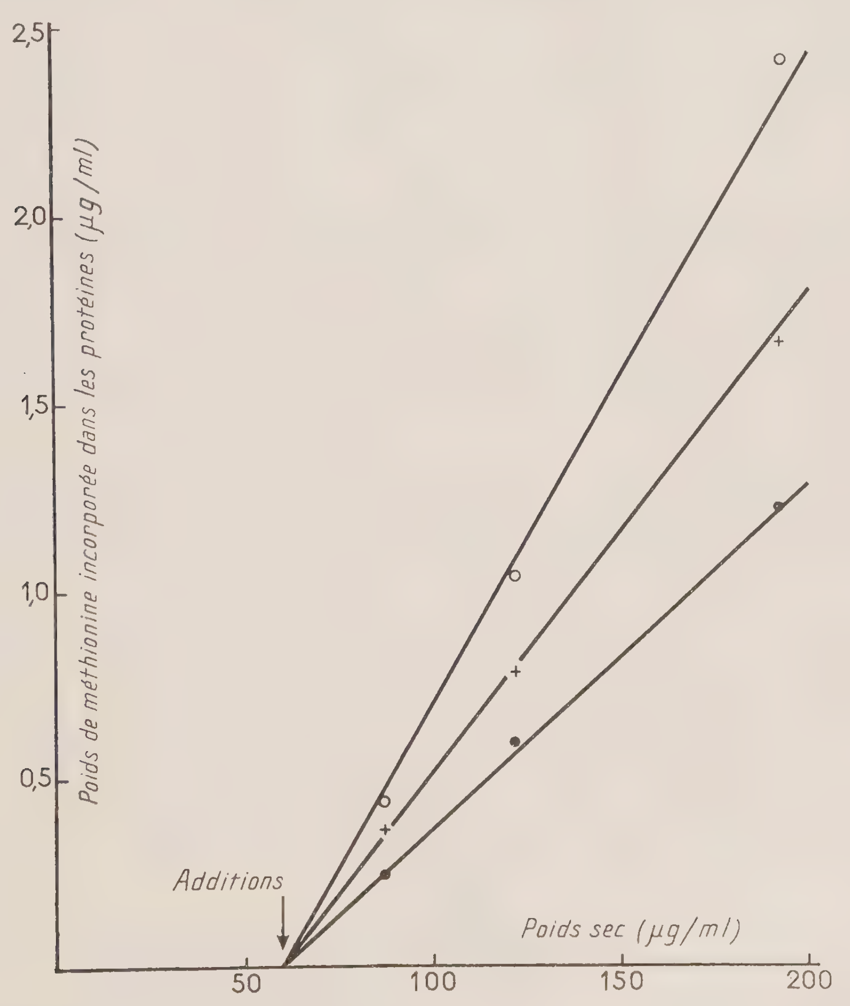



Fig. 1. — Réduction de l'incorporation de la méthionine radioactive par la sélénométhionine (Mutant ML 304 *d*).

*Abscisses :* poids secs de la culture au cours de la croissance.
*Ordonnées :* poids de méthionine incorporée au cours de la croissance.
○ culture témoin; DL-méthionine $5.10^{-5}$ M.
× Idem + DL-sélénométhionine $5.10^{-5}$ M.
● Idem + DL-sélénométhionine $10^{-4}$ M.
DL-méthionine radioactive : 312 000 impulsions-minute/micromole.

radioactif, nous avons hydrolysé les protéines et chromatographié l'hydrolysat et n'avons pas trouvé de méthionine radioactive, alors que la cystéine obtenue est hautement radioactive. En outre, la co-chromatographie de méthionine radioactive sans entraîneur et de sélénométhionine (en quantité suffisante pour donner une forte réaction positive à la ninhydrine) nous a montré que la sélénométhionine de synthèse que nous avons employée (provenant du Docteur Alex Shrift, de l'Université de Pennsylvanie) est exempte de toute trace de méthionine.

Si l'on cultive le mutant en présence d'un mélange de méthionine radioactive ($^{35}S$) et de sélénométhionine, le taux de croissance est le même qu'en présence de méthionine seule; cependant, on observe une réduction de 26 % de l'incorporation de la méthionine pour un rapport moléculaire analogue sélénié/méthionine = 1 et de 48 % pour un rapport double (*fig.* 1).

Nous avons étudié la synthèse induite de la β-galactosidase au cours de la croissance du mutant sur méthionine, sur sélénométhionine ou sur des mélanges en proportions variables de ces deux substances. Si l'on appelle 100 le taux différentiel de synthèse sur méthionine seule, les taux

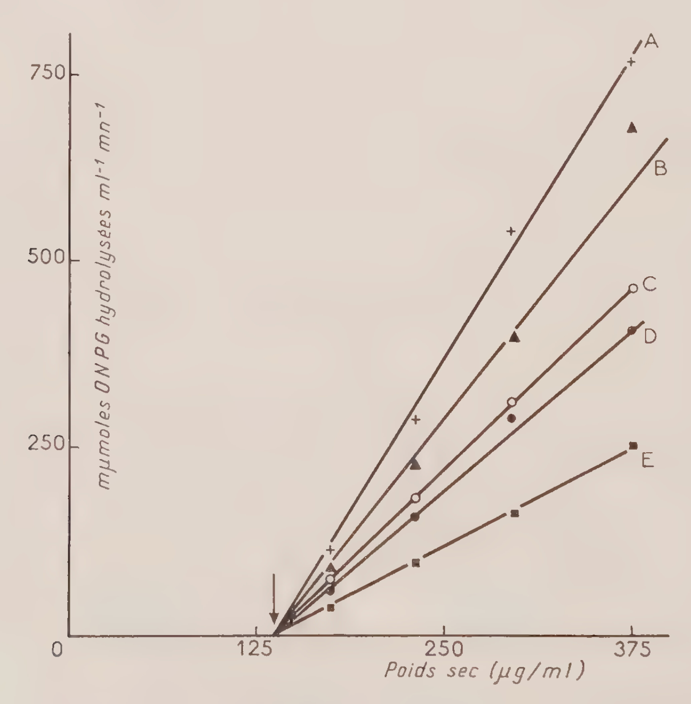



Fig. 2. — Synthèse de la β-galactosidase par le mutant ML 304 *d* en présence de méthionine, de sélénométhionine et de mélanges de ces deux substances en proportions variables.

*Abscisses :* poids secs de la culture au cours de la croissance.

*Ordonnées :* Unités d'activité β-galactosidasique ([3]).

La flèche indique l'addition de l'inducteur de la β-galactosidase qui était le thiométhyl-β-D-galactoside $10^{-3}$ M. A : DL-méthionine $5.10^{-5}$ M; B : Idem + DL-sélénométhionine $5.10^{-5}$ M; C : Idem + DL-sélénométhionine $2,5.10^{-4}$ M; D : Idem + DL-sélénométhionine $5.10^{-4}$ M; DL-sélénométhionine $10^{-4}$ M.

différentiels sont respectivement de 77 pour un rapport moléculaire séléno-méthionine/méthionine = 1, de 59 pour un rapport de 5, de 50 pour un rapport de 10 et de 35 pour une croissance sur sélénométhionine pure (*fig.* 2).

Ce dernier résultat peut être attribué soit à la synthèse d'une β-galactosidase dont l'activité spécifique est modifiée, soit à une diminution de la synthèse d'enzyme, soit enfin à une combinaison de ces possibilités. La solution de ce point particulier ne pourra être donnée qu'après isolement de la séléno-β-galactosidase pure. Quoiqu'il en soit, le présent travail démontre qu'*E. coli* peut synthétiser des protéines enzymatiquement actives dont un aminoacide est remplacé *totalement* par un analogue non naturel.

(1) *Biochim. Biophys. Acta*, 21, 1956, p. 592.
(2) En préparation.
(3) J. Monod, G. Cohen-Bazire et M. Cohn, *Biochim. Biophys. Acta*, 7, 1951, p. 585.

BACTÉRIOLOGIE. — *Étude quantitative des lactobacilles et des coliformes dans le tube digestif du Porc adulte.* Note de MM. **Pierre Raibaud, Maurice Caulet** et **Germain Mocquot**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

Les lactobacilles sont, dans le tube digestif du Porc adulte, les organismes vivants les plus nombreux, depuis l'estomac jusqu'aux fèces comprises. Les coliformes sont toujours moins nombreux que les lactobacilles et leur nombre est sujet à des variations individuelles beaucoup plus importantes que celui des lactobacilles.

Les travaux de François et Michel (1) et de Michel (2), (3), (4) sur le métabolisme de la flore intestinale à différents niveaux du tube digestif chez le Porc adulte ont montré la variété et l'importance des réactions de catabolisme dues à cette flore complexe. Pour préciser la part qui revient, dans ces activités enzymatiques, à chacun des groupes bactériens présents nous avons entrepris l'étude systématique et quantitative de cette flore et nos premières recherches ont porté sur les lactobacilles et les coliformes.

Sur des porcs pesant environ 100 kg et nourris avec un régime équilibré, nous avons prélevé, aussitôt après l'abattage, le contenu de l'estomac et le contenu de l'intestin aux niveaux suivants : début et fin de l'intestin grêle (3 m environ après l'estomac et avant le cæcum), cæcum, début et fin du colon. Nous avons également prélevé des fèces fraîchement émises. 235 échantillons provenant de 82 porcs ont été ainsi examinés.

Quelques minutes après les prélèvements, 10 g de chaque échantillon sont mis en suspension dans 90 ml d'eau stérile et dilués dans du lait

peptonisé suivant une gamme de dilution décimale. Les dilutions sont aussitôt ensemencées sur les milieux de culture. Pour les lactobacilles, nous avons mis au point un milieu contenant par litre : autolysat de levure 10 g, peptone 3 g, extrait de viande 5 g et glucose 20 g. Le pH est ajusté à 6,2 avant stérilisation. Ce milieu, utilisé en boîtes de Pétri, nous a donné des résultats comparables à celui de Briggs (5). L'autolysat de levure a déjà été employé par A. K. Sijpesteijn (6) dans un milieu destiné à cultiver la flore du rumen et par Andjelkovski (7) dans un milieu pour lactobacilles. Pour les coliformes, nous avons utilisé les techniques classiques d'ensemencement en bouillon bilié au vert brillant ou gélose au désoxycholate.

Les tableaux I et II résument l'ensemble de nos résultats. Le tableau II montre que, dans l'estomac, les lactobacilles représentent une véritable flore constitutive; leur nombre, toujours élevé, oscille entre des limites assez étroites alors que le nombre de coliformes est bien plus faible et variable selon les animaux étudiés. Dans la première partie de l'intestin grêle, où se déverse la bile, il en est de même; et cependant la bile inhibe, *in vitro*, la croissance des lactobacilles sans inhiber celle des coliformes. Dans les autres parties de l'intestin, les lactobacilles maintiennent leur dominance sur les coliformes et les variations individuelles sont toujours moins importantes pour les lactobacilles que pour les coliformes.

Cette flore de lactobacilles est, en fait, la flore dominante dans tout le tube digestif du Porc adulte. On rencontre éventuellement d'autres germes : anaérobies facultatifs (streptocoques, levures) ou anaérobies stricts, en nombre aussi élevé que celui des lactobacilles, mais dans tous les échantillons étudiés les lactobacilles étaient présents dans la flore dominante.

TABLEAU I.

*Numérations des lactobacilles et des coliformes à différents niveaux du tube digestif chez le Porc adulte.*

| Portions du tube digestif. | Nombre d'échantillons étudiés. | Moyenne arithmétique des valeurs obtenues. | |
|---|---|---|---|
| | | Lactobacilles. | Coliformes. |
| Estomac | 80 | $2,6.10^{8}$ (**) | $1,4.10^{4}$ |
| Intestin grêle 1 (*) | 35 | $1,1.10^{8}$ | $1,8.10^{6}$ |
| Intestin grêle 2 (**) | 20 | $9,9.10^{7}$ | $4,8.10^{6}$ |
| Cæcum | 39 | $1,9.10^{8}$ | $1,2.10^{7}$ |
| Colon près cæcum | 19 | $1,8.10^{8}$ | $1,1.10^{7}$ |
| Rectum | 22 | $2,2.10^{8}$ | $8,6.10^{6}$ |
| Fèces | 20 | $6,9.10^{8}$ | $5,4.10^{6}$ |

(*) Intestin grêle 1 : 3 m environ d'intestin après l'estomac.
Intestin grêle 2 : 3 m environ d'intestin avant le cæcum.

(**) Des chiffres indiquent le nombre de germes par gramme de contenus stomacal et intestinal.

TABLEAU II.

*Répartition des valeurs obtenues pour les numérations de lactobacilles et de coliformes.*

| | LogN (*). | 0-1. | 1-2. | 2-3. | 3-4. | 4-5. | 5-6. | 6-7. | 7-8. | 8-9. | 9-10. | 10-11. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Estomac | Lactobacilles.... | – | – | – | 0 | 1,2 (**) | 2,5 | 6,2 | 19 | 70 | 1,2 | 0 |
| | Coliformes...... | 22 | 10 | 16 | 19 | 15 | 12 | 5 | 0 | – | – | – |
| Intestin grêle 1 | Lactobacilles.... | – | – | – | – | 0 | 2,8 | 8,5 | 63 | 26 | 0 | – |
| | Coliformes...... | – | 0 | 14 | 23 | 11 | 28 | 14 | 8,5 | 0 | – | – |
| Cæcum | Lactobacilles.... | – | – | – | – | – | – | 0 | 51 | 46 | 2,6 | 0 |
| | Coliformes...... | – | – | – | 0 | 5,1 | 38 | 41 | 13 | 2,6 | 0 | – |
| Fèces | Lactobacilles.... | – | – | – | – | – | – | – | 0 | 70 | 30 | 0 |
| | Coliformes...... | – | – | – | – | 0 | 28 | 57 | 14 | 0 | – | – |

(*) LogN : logarithme à base 10 du nombre d'organismes vivants par gramme de contenu stomacal ou intestinal.
(**) Les chiffres du tableau sont les pourcentages d'échantillons dans chaque classe considérée.

Willingale et Briggs [8] ont examiné seulement le cæcum et les fèces de porcs adultes. Ils ont trouvé les mêmes résultats que nous : une flore dominante de lactobacilles et streptocoques, alors que les coliformes sont toujours moins nombreux.

Cette flore peut être profondément modifiée si le régime alimentaire est déséquilibré. Nous avons examiné quelques porcs nourris avec un régime exempt de matières azotées : coliformes et streptocoques dominaient dans tout le tube digestif alors que les lactobacilles étaient absents. D'autre part, chez les porcelets âgés de quelques semaines, les lactobacilles sont numériquement moins importants que les coliformes [Larson et Hill [9]]. Mais chez le Porc adulte, de même que chez le Rat et la Souris [Porter et Rettger [10], Vincent, Veomett et Riley [11]], chez le Dindon [Harrison et Hansen [12]] et le Poulet [Shapiro et Sarles [13]], les lactobacilles apparaissent comme des hôtes normaux et dominants dans tout le tube digestif. Ils jouent sans doute un rôle important, mais qui reste à préciser, dans la nutrition de l'animal qui les héberge.

(1) *Comptes rendus*, **240**, 1955, p. 124.
(2) *Comptes rendus*, **240**, 1955, p. 808.
(3) *Comptes rendus*, **240**, 1955, p. 1770.
(4) *Comptes rendus*, **242**, 1956, p. 2883.
(5) *J. Dairy, Res.*, **20**, 1953, p. 36.
(6) *Cellulose decomposing bacteria from the rumen of cattle*, p. 49.
(7) *Dairy Sc. Abst.*, **18**, 1956, p. 857.
(8) *J. Appl. Bact.*, **18**, 1955, p. 284.
(9) *J. Anim. Sci.*, **14**, 1955, p. 674.
(10) *J. Infectious Diseases*, **66**, 1940, p. 104.
(11) *J. Bact.*, **69**, 1955, p. 38.
(12) *J. Bact.*, **60**, 1950, p. 543.
(13) *J. Bact.*, **58**, 1949, p. 530.

IMMUNOLOGIE. — *Étude quantitative des conditions nécessaires à l'apparition d'un état de tolérance immunitaire.* Note de MM. **Jean-Marie Dubert** et **Alain Paraf**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

L'injection d'une quantité suffisante d'albumine humaine à des lapins pendant les huit jours qui suivent leur naissance, les rend tous définitivement inaptes à la synthèse des anticorps spécifiques. De très faibles quantités d'albumine introduites durant cette période permettent de reproduire ce phénomène dans un certain nombre de cas. Pratiquées à partir du 8e jour, les injections sont immunisantes.

Si des lapins nouveau-nés reçoivent des injections d'albumine humaine ou bovine, ces animaux, devenus adultes, s'avèrent incapables de produire les anticorps spécifiques correspondants. R. Q. Hanan et J. Oyama (1), F. J. Dixon et P. H. Maurer (2), B. Cinader et J. M. Dubert (3) ont régulièrement reproduit ce phénomène et montré sa spécificité. Cette inhibition spécifique traduit un état de tolérance immunitaire acquise tel que l'ont défini R. D. Owen (4), R. E. Billingham, L. Brent et P. B. Medawar (5). Mais Burnet et coll. (6), J. Verge et A. Paraf (7) avec des corps microbiens, M. Cohn (8) avec divers antigènes purifiés n'ont pas observé ce phénomène. Ces contradictions peuvent être dues soit à la nature des antigènes employés, soit à la quantité d'antigène injecté et à la répartition des doses dans le temps. Dans le cas des albumines hétérospécifiques, les quantités injectées (1), (2), (3), réparties sur une période de 20 jours ou plus étaient de 20 mg au moins. Nous nous sommes proposé de préciser, dans le cas de l'albumine humaine, les conditions qui permettent de provoquer l'état de tolérance.

L'antigène utilisé est une préparation purifiée d'albumine humaine (Behringwerke). Pendant les 20 jours qui suivent la naissance, les lapins reçoivent des injections d'albumine humaine en solution, selon diverses modalités que nous préciserons; ceux qui sont traités de la même manière proviennent de portées différentes. Tous les lapins, lorsqu'ils atteignent un poids de 2 kg, subissent un prélèvement de sang puis reçoivent quatre injections intraveineuses, en quatre jours consécutifs, de 5 mg d'albumine humaine en solution isotonique. Trois semaines plus tard, on injecte à nouveau, par voie intraveineuse, 15 mg d'albumine humaine. La présence d'anticorps dans le sérum est recherchée par la méthode d'hémagglutination passive [S. V. Boyden (9)].

Nous relatons deux groupes d'expériences. L'ensemble de ces essais a porté sur 82 lapins.

1. *Rôle de la dose d'antigène injecté et du nombre des injections.* — Tous les animaux reçoivent journellement, à partir de la naissance, une injection intrapéritonéale d'antigène. Ils sont divisés en trois lots recevant respec-

tivement à chaque injection : 10, 200 et 1000 μg d'albumine humaine. Dans chaque lot, le nombre des injections varie : 1, 2, 5 ou 20 selon les catégories. Des témoins, pris au hasard dans les différentes portées, ne reçoivent pas d'antigène durant cette période post-natale.

TABLEAU I.

| Quantité par injection. | Nombre d'injections. 1. | 2. | 5. | 20. | Total. |
|---|---|---|---|---|---|
| Témoins non injectés........ | | | | | 1/16 |
| 10 μg................. | 1/2 | – | 2/2 | 3/7 | 6/11 |
| 200 μg................. | 2/7 | 5/7 | 6/7 | – | 13/21 |
| 1 000 μg................. | 2/2 | 2/2 | 1/1 | 8/8 | 13/13 |

Le dénominateur indique le nombre d'animaux présents dans chaque catégorie. Le numérateur indique le nombre de ces animaux qui présentent un état de tolérance immunitaire : au cours de l'immunisation effectuée chez ces animaux adultes, aucun anticorps anti-albumine humaine n'a pu être décelé.

Le tableau I résume les résultats obtenus. Des doses d'antigène très faibles, même relativement au poids du Lapin nouveau-né, suffisent à faire apparaître l'état de tolérance dans une proportion significative des cas. Lorsque les injections de 200 μg sont répétées, leur effet semble cumulatif. Des injections de 1 mg entraînent la tolérance dans tous les cas. Notons que, parmi les témoins qui n'ont reçu aucune injection à la naissance, un individu (sur 16) s'est montré spontanément tolérant. Une semblable exception avait été observée par Cinader et Dubert ([3]).

Par l'injection de doses croissantes d'albumine humaine, on augmente donc *graduellement* jusqu'à 100 % la *fréquence* d'apparition du phénomène de tolérance immunitaire qui peut être spontané.

Les titres d'anticorps déterminés chez les animaux qui, malgré des injections post-natales, n'ont pas présenté un état de tolérance, varient dans les mêmes limites que les titres observés pour les témoins. Ce résultat suggère que l'apparition du phénomène de tolérance suit une loi du tout ou rien. Mais des observations plus étendues seraient nécessaires pour confirmer cette hypothèse.

2. *Période post-natale durant laquelle il est possible de produire le phénomène de tolérance immunitaire.* — Notre hypothèse de travail est la suivante : les lapins sont susceptibles d'être rendus tolérants à condition que l'antigène soit administré avant que son système immunitaire, arrivé à maturation, lui permette de répondre par la formation d'anticorps à l'injection d'antigène.

Les animaux, divisés en trois lots, reçoivent respectivement 10, 200 et 1000 μg d'antigène par injections, celles-ci étant répétées quotidiennement jusqu'au 20ᵉ jour après la naissance; selon les catégories, elles débutent à partir du 2ᵉ, du 5ᵉ, du 7ᵉ ou du 10ᵉ jour après la naissance.

Tableau II.

| Quantité injectée. | Age en jours lors de la première injection. 2. | 5. | 7. | 10. |
|---|---|---|---|---|
| 10 μg | 2/4 | 1/2 | – | – |
| 200 μg | 1/1 | 4/4 | – | 0/3 |
| 1 000 μg | 1/1 | – | 3/4 | 0/2 |

Le tableau II résume les résultats obtenus, les symboles utilisés étant les mêmes que ceux du tableau I. Dans le lot qui a reçu des injections de 10 μg, la tolérance a été acquise dans la même proportion que pour les lapins injectés avec les mêmes doses dès le jour de la naissance (*cf.* tableau I).

Les deux autres lots montrent que le Lapin nouveau-né peut être rendu tolérant à la condition que l'antigène soit introduit avant le 10e jour, la limite se situant vraisemblablement vers le 7e ou le 8e jour. De tous les sérums prélevés sur les lapins devenus adultes, avant toute réinjection d'albumine humaine, seuls les sérums des lapins injectés à partir du 10e jour ou, dans un cas, à partir du 7e jour, présentent des anticorps décelables. Pour des doses d'albumine suffisantes, toute injection pratiquée pendant la première semaine suscite un état de tolérance; réalisée après ce délai, l'injection provoque la formation d'anticorps.

(1) *J. Immunol.*, 73, 1954, p. 49.
(2) *J. Exp. Med.*, 101, 1955, p. 245.
(3) *Brit. J. Exp. Path.*, 36, 1955, p. 515.
(4) *Science*, 102, 1945, p. 400.
(5) *Phil. Trans. Roy. Soc.*, 239, 1956, p. 357.
(6) F. M. Burnet, J. D. Stone et M. Edney, *Aust. J. Exp. Biol. Med. Sci.*, 28, 1950, p. 291.
(7) *C. R. Soc. Biol.* (sous presse).
(8) M. Cohen, *New York Acad. of science* (sous presse).
(9) *J. Exp. Med.*, 93, 1951, p. 107.

La séance est levée à 15 h 55 m.

R. C.